EXTRAITS

DES

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DE

M. CH. TANRET,

PHARMACIEN DE PREMIÈRE CLASSE,
LAURÉAT DE L'INSTITUT (ACADÉMIE DES SCIENCES).

ANCIEN INTERNE LAURÉAT DES HOPITAUX DE PARIS,
LAURÉAT DE L'ÉCOLE DE PHARMACIE DE PARIS.



PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES
DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1889

PUBLICATIONS DE C. TANRET.

Réactif et dosage volumétrique de l'albumine.
Journal des Connaissances médicales, 15 mai 1872.

De l'albumine.
Thèse présentée à l'École de Pharmacie, août 1872.

Sur un cas de décomposition de l'hydrate de chloral.
Comptes rendus de l'Académie des Sciences, 1874.

Sur la digitaline cristallisée.
Congrès de Nantes. Association française, 1875.

Sur l'ergotinine, nouvel alcaloïde du seigle ergoté.
Comptes rendus de l'Académie des Sciences, 1875 et 1878.
Journal de Pharmacie et de Chimie, 1877.
Archives de Toxicologie, 1877.
Annales de Chimie et de Physique, 1879.
(La préparation de l'ergotinine a été insérée au Codex, supplément de 1895.)

Sur la composition de l'extrait de feuilles de noyer.
Bulletin de Thérapeutique, 1876.

Sur une braise chimique; dangers de son emploi.
Bulletin de Thérapeutique, 1876.

Sur une matière sucrée retirée des feuilles de noyer.
(En collaboration avec M. Villiers.)
Comptes rendus de l'Académie des Sciences, 1877.

Recherche et dosage de l'albumine dans l'urine.
Bulletin de Thérapeutique, 1877.

Sur la coloration du sirop de groseille par l'orseille.
Journal de Pharmacie et de Chimie, 1877.

De l'identité de l'inosite musculaire et des sucres végétaux de même composition.

(En collaboration avec M. Villiers.)
Comptes rendus de l'Académie des Sciences, 1878.

Sur la recherche et le dosage du sucre dans les urines faiblement sucrées.

Bulletin de Thérapeutique, 1878.

Sur un hydrate d'éther.

Comptes rendus de l'Académie des Sciences, 1878.

Sur la pelletiérine, alcali du grenadier.

Comptes rendus de l'Académie des Sciences, 1878.

Sur les alcalis du grenadier.

Comptes rendus de l'Académie des Sciences, 1879.
(La préparation de la pelletiérine a été insérée au Codex de 1884.)

De la waldivine.

Comptes rendus de l'Académie des Sciences, 1880.

Peptones et alcaloïdes.

Comptes rendus de l'Académie des Sciences, 1881.

Sur la caféine; sels doubles.

Journal de Pharmacie et de Chimie, 1882.
(Les formules de ces sels doubles ont été insérées au Codex, supplément de 1895.)

Sur la petite eiguë (*Æthusa cynapium*).

Bulletin de Thérapeutique, 1882.

Sur la convallamarine, principe actif du muguet.

Bulletin de Thérapeutique, 1882.

Des fumigations de parfums.

Bulletin de Thérapeutique, 1882.

Étude sur la pharmacopée des États-Unis.

Bulletin de Thérapeutique, 1883.

Étude sur les extraits de quinquina.

Bulletin de Thérapeutique, 1883.

Sur la vincétoxine.

Comptes rendus de l'Académie des Sciences, 1885.

Sur les principes actifs du seigle ergoté.

Journal de Pharmacie et de Chimie, 1885.

Sur le terpinol.

Journal de Pharmacie et de Chimie, 1885.

Alcaloïdes produits par l'action de l'ammoniaque sur le glucose. — Glucosines.

Comptes rendus de l'Académie des Sciences, 1885.

Sur quelques principes immédiats de l'écorce d'orange amère.

Comptes rendus de l'Académie des Sciences, 1886.

Dérivés azotés du térébenthène.

Comptes rendus de l'Académie des Sciences, 1887.

Action de l'hydrogène sur les dérivés azotés du térébenthène.

Comptes rendus de l'Académie des Sciences, 1887.

Sur les sucres de l'hespéridine et de l'isohespéridine. — Nouvelles formules de l'hespéridine et de l'isohespéridine.

Bulletin de la Société chimique, 1888.

Produits d'oxydation des hydrazocamphènes : azocamphènes, acide térébenthique.

Comptes rendus de l'Académie des Sciences, 1888.

Sur un nouveau principe immédiat du seigle ergoté, l'*ergostérine*.

Comptes rendus de l'Académie des Sciences, 1889.
Annales de Chimie et de Physique.

Sur deux nouveaux sucres retirés du québracho.

Comptes rendus de l'Académie des Sciences, 1889.
J^al de Ph^ie et de Chimie, 1890.

Sur une inosité nouvelle, la racémo-inosite.

(En collaboration avec M. Maquenne.)
Comptes rendus de l'Académie des Sciences, 1890.

Sur la lévosine, nouveau principe immédiat des céréales.

Comptes rendus de l'Académie des Sciences, 1891.

Sur l'inuline et les hydrates de carbone qui l'accompagnent dans le Topinambour.

Comptes rendus de l'Académie des Sciences, 1893 (2 notes).
Bulletin de la Société chimique (3 notes).

Étude sur les réactifs à base d'iodomercurate de potassium et d'iodure ioduré de potassium.

Journal de Pharmacie et de Chimie, 1893.

Sur la stabilité des solutions de sublimé corrosif au millième.

Comptes rendus de l'Académie des Sciences, 1893.

Sur l'ergotinine.

Journal de Pharmacie et de Chimie, 1894.

Sur la picéine, nouveau glucoside des feuilles du sapin épicéa.

Comptes rendus de l'Académie des Sciences, 1894.
Bulletin de la Société chimique.

Sur une nouvelle glucosane, la lévoglucosane.

Comptes rendus de l'Académie des Sciences, 1894.
Bulletin de la Société chimique.

Sur les éthers acétiques des sucres.

Comptes rendus de l'Académie des Sciences, 1895.
Bulletin de la Société chimique.

Sur l'état amorphe des corps fondus.

Comptes rendus de l'Académie des Sciences, 1895.

Sur les modifications moléculaires du glucose.
Comptes rendus de l'Acad. des Sciences, 1895.
J^al de Ph^ie et de Chimie.

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.
22008 Paris. — Quai des Grands-Augustins, 55.

Sur un cas de décomposition de l'hydrate de chloral;

Par M. C. TANRET.

« Si, dans un mélange de deux solutions, l'une d'hydrate de chloral, l'autre de permanganate de potasse, on verse une solution alcaline, de potasse caustique par exemple, on voit un dégagement de gaz se produire et la liqueur se décolorer en laissant précipiter du sesquioxyde de manganèse hydraté. Quand on n'a opéré que sur quelques grammes d'hydrate de chloral et qu'on n'a pas chauffé le mélange à une température supérieure à 40 degrés, la réaction n'est terminée qu'au bout de plusieurs heures; et alors, si l'on soumet la liqueur filtrée à l'analyse, on la trouve composée de chlorure de potassium, de carbonate et de formiate de potasse; quant au gaz, je l'ai reconnu être de l'oxyde de carbone. Ainsi le chloral hydraté est décomposé par le permanganate en solution alcaline en oxyde de carbone, acide carbonique, acide formique et chlorure alcalin. Il n'est pas nécessaire que la solution de permanganate soit concentrée, pas plus que la solution alcaline; avec des solutions étendues et même en se servant de borax au lieu de potasse, la réaction a lieu de même. Ainsi il faut bien considérer qu'on n'a affaire ici ni à un oxydant concentré, ni à un alcali puissant, puisque le borate de soude n'est qu'un sel à réaction alcaline.

» L'observation de ces faits amène naturellement à faire une théorie de l'action du chloral dans l'économie, fondée sur sa décomposition dans les phénomènes d'oxydation dont le globule sanguin artériel est l'agent. Le chloral introduit dans la circulation est soumis à des actions oxydantes; de plus, comme on le sait, le sérum du sang est alcalin, circonstances qui ne sont pas sans analogie avec celles de l'expérience que j'ai mentionnée plus

baut. Il peut donc se dégager de l'oxyde de carbone qui, d'après les expériences de M. Cl. Bernard, se combinerait aux globules du sang en déplaçant l'oxygène qui y était primitivement combiné, et alors ces globules deviennent impropres à toute fonction physiologique. Ce n'est qu'en se débarrassant de l'oxyde de carbone qu'ils pourront être revivifiés.

» La lente décomposition du chloral par l'agent oxydant n'explique-t-elle pas la continuité de son action quand on s'en sert comme hypnotique, ce qui ne peut l'être en admettant sa transformation en chloroforme? Et l'abaissement de température observé par M. Cl. Bernard dans les empoisonnements, même incomplets, par l'oxyde de carbone ne coïncide-t-elle pas, d'une façon remarquable, avec celui qui suit l'administration du chloral? Le chloral agirait donc par une sorte d'intoxication, et ainsi serait donnée la raison des accidents survenus par son emploi. Ces hypothèses, que j'énonce sous toutes réserves, seraient de nature à donner une explication toute nouvelle de l'action du chloral sur l'économie. »

(14 septembre 1874.)

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.
15119 Paris. — Quai des Grands-Augustins, 55.

*Sur la présence d'un nouvel alcaloïde, l'*ergotinine, *dans le seigle ergoté;*

Par M. C. TANRET.

« J'ai l'honneur d'annoncer à l'Académie que je viens de trouver, dans le seigle ergoté, un alcaloïde nouveau, solide et fixe. Comme divers produits mal définis portent déjà le nom d'*ergotine*, et que le donner à un nouveau corps serait encore augmenter la confusion, je propose de l'appeler *ergotinine*.

» Cette substance n'existe d'ailleurs, dans le seigle ergoté, qu'en très petite quantité; de plus, elle est extrêmement altérable à l'air, ce qui en rend l'extraction difficile et délicate.

» *Préparation.* — On traite, à deux reprises, par de l'alcool à 86 degrés bouillant, le seigle ergoté réduit en poudre grossière, de manière à obtenir 2 parties de colature pour 1 d'ergot. On distille au bain-marie. Quand le résidu de la distillation est refroidi, on le trouve composé de 3 parties : une couche de graisse qui surnage, de la liqueur extractive, et de la résine qui s'est déposée. On renferme la matière grasse dans un flacon bouché, on filtre rapidement la liqueur, et on lave à l'éther le dépôt de résine [1].

» Ce sont les deux premières substances qu'on aura à traiter isolément, pour en retirer l'alcaloïde.

» On dissout la matière grasse dans l'éther qui s'est déjà chargé de celle qui souillait le dépôt de résine; il en faut environ 250 grammes par kilogramme de seigle ergoté; puis, cette solution filtrée est agitée avec de l'acide sulfurique au $\frac{1}{15}$, qui s'empare de l'ergotinine. On recommence ce traitement à plusieurs reprises. Enfin, les solutions aqueuses de sulfate d'alcaloïde, filtrées et lavées à l'éther, qui leur enlève les matières grasses qu'elles contiennent encore, sont traitées par un excès de potasse et agitées avec du

[1] Cet éther, comme, du reste, celui qui sera employé dans toute l'opération (surtout si l'on s'en sert pour remplacer le chloroforme), devra avoir subi un lavage préalable qui l'aura dépouillé de l'alcool qu'il pourrait contenir.

chloroforme. L'ergotinine mise en liberté y passe, et, pour la retirer, on n'a qu'à évaporer à l'abri de l'air.

» Pour traiter la liqueur extractive, on la met à distiller au bain d'huile dans un courant d'hydrogène. Quand on juge que l'alcool qu'elle contenait encore a passé dans les premières portions, qu'il faut rejeter, on ajoute un léger excès de carbonate de potasse, et l'on continue la distillation. L'eau qu'on recueille alors tient en dissolution de la méthylamine et un autre corps très odorant. Quand le liquide de la cornue est assez concentré pour faire craindre des projections, on y ajoute de l'eau chaude et l'on recommence à distiller. Si l'on agite la liqueur distillée avec du chloroforme, celui-ci se charge du corps qui vient d'être indiqué et qui me paraît être un alcaloïde volatil, se résinifiant très vite à l'air. La petite quantité dont j'ai disposé ne me permet pas d'être absolument affirmatif sur ce point.

» Dans le résidu sirupeux de la distillation, reste l'ergotinine. On l'acidule, on la lave à l'éther; puis on ajoute un léger excès de potasse et l'on agite avec du chloroforme qui dissout l'alcaloïde.

» *Propriétés.* — Comme tous les alcaloïdes, ce nouveau corps a une réaction fortement alcaline et peut saturer les acides. Il donne des précipités avec l'iodure double de mercure et de potassium, avec l'iodure ioduré de potassium, l'acide phosphomolybdique, le tannin, le chlorure d'or, le chlorure de platine, l'eau bromée. Il est soluble dans l'alcool, le chloroforme et l'éther; un caractère particulier est la facilité avec laquelle il s'altère sous l'influence de l'air.

» La réaction la plus saillante de l'ergotinine est la couleur, d'un rouge jaune, puis d'un violet bleu intense, qu'elle prend par l'acide sulfurique de concentration moyenne. Quand elle a été exposée à l'air pendant quelques minutes, la réaction perd de sa netteté et finit par ne plus se produire. Ses solutions salines deviennent promptement roses, puis rouges, sous l'influence de l'air.

» J'ai observé, en outre, que, lorsqu'on distille la liqueur extractive avec une solution concentrée de soude ou de potasse, on n'obtient plus que des traces d'alcaloïde, mais une très grande quantité de méthylamine, produit, sans doute, de sa décomposition. Dans une autre opération, où je l'avais fait évaporer assez longtemps à l'air, en la traitant par la potasse, je n'ai plus obtenu que de l'ammoniaque; tout l'alcaloïde avait disparu. La grande instabilité de cet alcaloïde peut expliquer la rapide altération de la poudre de seigle ergoté. »

(15 novembre 1875.)

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.
18120 Paris. — Quai des Grands-Augustins, 55.

Sur l'ergotinine, alcali du seigle ergoté;

PAR M. C. TANRET.

« Le procédé d'extraction de l'ergotinine, que j'ai décrit dans une première Note ([1]), est celui qui m'avait permis d'isoler cet alcaloïde, mais il n'en donnait que de si faibles quantités que j'ai dû en rechercher un autre au moyen duquel on pût retirer la plus grande partie de l'ergotinine de l'ergot et qui en même temps fût plus pratique. En ce moment où de divers côtés on expérimente activement l'ergotinine, je crois nécessaire de faire connaître le procédé auquel je me suis arrêté, ainsi que la composition de ce corps.

» 1. *Préparation.* — L'ergot de seigle finement pulvérisé est épuisé par de l'alcool à 95° et la colature additionnée de soude caustique, jusqu'à réaction franchement alcaline. On distille au bain-marie. Le résidu est agité avec une grande quantité d'éther, puis la liqueur éthérée est privée par l'eau d'un savon qu'elle avait dissous. Après séparation de la partie aqueuse fortement colorée, l'éther chargé d'alcaloïde est agité avec une solution d'acide citrique, et la solution de citrate d'ergotinine, lavée à l'éther, est décomposée par le carbonate de potasse en présence d'éther qui s'empare de l'alcaloïde mis en liberté. On décolore au charbon animal bien lavé la solution éthérée d'ergotinine, puis on la met à distiller. Quand la liqueur commence à se troubler, on la verse dans une éprouvette bouchée et placée à l'obscurité dans un lieu frais; le lendemain le vase est tapissé de cristaux d'ergotinine. Une nouvelle concentration donne encore

([1]) *Comptes rendus*, t. LXXXI, p. 896.

T.

quelques cristaux. Enfin on distille à siccité et l'on obtient un résidu spongieux légèrement coloré en jaune.

» Par ce procédé on peut retirer d'un kilogramme d'ergot récent 1gr,20 de produit, dont un tiers d'ergotinine cristallisée. Un seigle ergoté de deux ans et paraissant cependant bien conservé ne m'a donné que 0gr,40 d'alcaloïde, et le cinquième seulement a cristallisé. Mais, en moyenne, un bon ergot de l'année donne 0gr,30 de cristaux et 0gr,70 de produit spongieux.

» 2. Comme on vient de le voir, la partie qui refuse de cristalliser est beaucoup plus forte que l'autre, et si l'ergot en vieillissant s'appauvrit en alcaloïde, c'est encore celui qui cristallise qui diminue le plus vite. C'est que l'ergotinine amorphe ne paraît être qu'une modification moléculaire de l'ergotinine cristallisée dans laquelle elle se transforme avec la plus grande facilité : la chaleur et la lumière en sont les agents actifs. Il suffit, en effet, d'exposer au soleil, *même sur le mercure*, une solution alcoolique incolore d'ergotinine cristallisée, pour la voir se colorer très rapidement. La quantité d'ergotinine cristallisée qu'on en peut retirer s'affaiblit; puis, la coloration augmentant, l'ergotinine amorphe disparaît à son tour et la liqueur passe du jaune clair au vert de plus en plus foncé et devient enfin brune : alors tout l'alcaloïde s'est résinifié. Le même résultat s'obtient, quoique plus lentement, avec l'ergotinine solide. L'action des réactifs qui précipitent ces deux corps, la même intensité de fluorescence de leurs solutions, le mode de formation et les propriétés de leurs sels, ainsi que les mêmes quantités d'acides qui s'y combinent pour former ces derniers, enfin la coloration caractéristique qu'ils donnent avec l'éther et l'acide sulfurique moyennement concentré sont autant de caractères qui sont communs à l'alcaloïde cristallisé et à l'alcaloïde amorphe et qui me font admettre leur identité. Mais où ils diffèrent, c'est dans leur degré de solubilité, l'ergotinine amorphe étant beaucoup plus soluble que l'autre dans les divers réactifs, ce qui paraît être une conséquence de leur état moléculaire et a déjà été signalé pour certains corps connus sous ces deux modifications. Son altérabilité est aussi plus grande, ce qui s'explique quand on sait qu'avant de se résinifier l'ergotinine cristallisée passe par la modification amorphe.

» 3. *Composition.* — L'ergotinine amorphe ne présentant pas de caractères certains de pureté, je n'ai pas cru devoir l'analyser. Celle qui a servi aux analyses a été de l'ergotinine cristallisée deux fois dans l'alcool,

bien blanche et en fins cristaux aiguillés (1). J'ai obtenu les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{70}H^{40}Az^{4}O^{12}$.
C........................	68,57	68,62
H........................	6,79	6,53
Az........................	9	9,15
O........................	15,64	15,70
	100,00	100,00

» La formule $C^{70}H^{40}Az^{4}O^{12}HCl$ exige 5,47 pour 100 de chlore. Des chlorhydrates obtenus avec l'ergotinine cristallisée m'ont donné 5,74 et 5,55; un autre chlorhydrate d'ergotinine amorphe a donné 6.

» La formule $C^{70}H^{40}Az^{4}O^{12}$, HBr exige 11,54 pour 100 de brome. Or j'ai trouvé pour le bromhydrate d'ergotinine cristallisé 11,78 et pour deux autres obtenus avec l'ergotinine amorphe (2) 12,22 et 11,73.

» Ces sels analysés étaient amorphes. Ils avaient été obtenus en précipitant une solution acétique d'ergotinine par un excès d'acides chlorhydrique et bromhydrique étendus. Les précipités avaient été séchés entre des feuilles de papier brouillard, puis en présence de la chaux et enfin à l'étuve, mais le plus rapidement possible pour éviter leur altération.

» Le sulfate et le lactate d'ergotinine sont les seuls sels que j'aie pu préparer cristallisés; mais ils sont tellement difficiles à obtenir sous cet état qu'il ne m'a pas été possible de recueillir une quantité de cristaux assez grande pour se prêter à une analyse. »

(1) Les analyses élémentaires ont été faites au laboratoire de M. Berthelot, avec le concours obligeant de M. Villiers.

(2) Celui-ci avait été préparé par double décomposition avec le bromure de potassium.

(8 avril 1878.)

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.
15123 Paris. — Quai des Grands-Augustins, 55.

Sur un hydrate d'éther;

Par M. C. TANRET.

« Quand on filtre à l'air libre une solution éthérée, on voit du givre se former sur la partie supérieure du filtre non baignée par l'éther, ce qui arrive au bout d'un temps plus ou moins long, selon la température et l'état hygrométrique de l'air. Voulant connaître la composition de ce givre, j'ai cherché un moyen plus commode de l'obtenir en notable quantité; j'ai été ainsi amené à opérer de la manière suivante :

» Sur des cylindres résistants de $0^m,07$ à $0^m,09$ de diamètre, et de $0^m,01$ de hauteur, on fixe du papier à filtrer épais, de manière que les bords rabattus dépassent de quelques centimètres, puis on place ces sortes de tambours droits sur des assiettes dont le fond est couvert d'éther. Le papier en est bientôt mouillé par capillarité, et, la surface évaporatoire étant très grande, on ne tarde pas à le voir se couvrir d'un givre abondant.

» Si l'on enlève le givre alors qu'il commence à se former et qu'il est imbibé d'éther, et qu'on le mette dans un tube gradué placé dans la glace et dont le bouchon est traversé par un thermomètre, on voit celui-ci descendre à 5 ou 6°, et même 7° au-dessous de zéro, puis, remontant, s'arrêter quelques instants à $-3°,5$, et remonter rapidement jusqu'à zéro. La composition de ce givre ainsi obtenue est variable; après fusion, il se forme deux couches, l'une aqueuse, l'autre éthérée, cette dernière pouvant aller jusqu'à être dix fois plus considérable que l'autre.

» Mais si l'on attend, pour recueillir le givre, que l'excès d'éther qui le mouillait soit évaporé et qu'il paraisse sec, ce qui s'obtient en soufflant fortement dessus pendant qu'on l'enlève, alors sa température est de $-3°,5$ et sa composition varie peu.

T.

» C'est ainsi que j'ai obtenu :

	I.	II.	III.	IV.
Couche éthérée	35^{vol}	28	33	22
Couche aqueuse	13	10	12	9

» Enfin, si, quand le givre est sec, on enlève le tambour de papier de dessus l'assiette qui contient l'éther, selon qu'on attend plus ou moins pour recueillir le givre, on lui trouve une température variant de — 3°,5 à zéro, et en même temps il va s'appauvrissant en éther. A zéro, le givre n'est plus formé que d'eau.

» J'ai fait des mélanges, en vase clos, d'éther et de glace; or la température la plus basse obtenue a été — 3°,5, qui est précisément celle du givre sec. Celle de — 7° trouvée au givre imbibé d'éther était donc due à l'excès de celui-ci refroidi par une rapide évaporation. En outre, si l'on calcule les poids d'eau et d'éther qui entrent dans la composition du givre sec, en admettant que l'eau a dissous $\frac{1}{10}$ de son poids d'éther et l'éther $\frac{1}{60}$ d'eau, on trouve qu'il est formé de 17 à 18 parties d'eau en poids pour 37 d'éther. Or la formule

$$C^8H^{10}O^2 + 2H^2O^2$$

exigerait 18 d'eau.

» C'est donc un composé isomérique avec l'alcool additionné d'une molécule d'eau.

» Le givre sec paraît une véritable combinaison d'éther et d'eau, de celles que M. Guthrie a appelées récemment des *cryohydrates*. Il rappelle surtout les hydrates cristallisés, mais instables, de sulfure de carbone [1], d'acide bromhydrique, d'éthers méthylchlorhydrique et méthylbromhydrique observés par M. Berthelot, les hydrates d'acide chlorhydrique (Is. Pierre), d'acide sulfureux, ceux du chlore et du brome, pour rappeler des composés plus anciennement connus, etc. »

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVI, p. 490.

(25 mars 1878.)

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.
15122 Paris. — Quai des Grands-Augustins, 55.

Sur une matière sucrée retirée des feuilles de noyer;

Par MM. Charles TANRET et VILLIERS.

« 1. Quand on traite par l'eau des feuilles de noyer, on peut observer que les premières parties écoulées ont une saveur franchement sucrée. Ces feuilles contiennent en effet, outre des matières oxydables, réduisant la liqueur de Fehling, une matière sucrée dont l'étude fait le sujet de cette Note.

2. *Préparation.* — Les feuilles grossièrement pulvérisées, puis humectées avec les deux tiers de leur poids d'un lait de chaux très-clair, sont, après quelques heures, tassées dans des allonges et lixiviées à l'eau froide, de manière à recueillir 3 parties de liquide que l'on traite par un excès d'acétate de plomb cristallisé. On filtre, puis on ajoute de l'ammoniaque tant qu'il se forme un précipité; ce précipité est recueilli et traité par un léger excès d'acide sulfurique étendu; après avoir séparé le sulfate de plomb, on neutralise l'acide sulfurique par la baryte, et l'on évapore enfin au bain-marie la liqueur filtrée jusqu'à consistance fortement sirupeuse. On la verse alors dans 12 à 15 fois son poids d'alcool à 95 degrés; il se forme un précipité visqueux que l'on reprend par l'eau; cette dernière solution, évaporée à consistance mielleuse dans un lieu frais, abandonne au bout de quelques jours de petits cristaux, qu'on sépare facilement de la masse visqueuse par plusieurs lavages avec de l'alcool à 50 degrés. Deux ou trois cristallisations avec du noir animal donnent un corps parfaitement blanc et très-bien cristallisé.

» Par ce procédé, 1 kilogramme de feuilles sèches en a donné 3 grammes.
T. et V.

Comme ces feuilles ont été récoltées à la fin de septembre, il serait très-possible que des feuilles récoltées avant que la végétation fût si avancée en continssent davantage.

» 3. *Composition.* — Ces cristaux contiennent de l'eau de cristallisation. Ils s'effleurissent au contact de l'air. L'efflorescence, qui met un temps considérable avant de se produire, se fait très-rapidement une fois qu'elle est commencée. Ils se dessèchent très-rapidement vers 100 degrés. Leur composition est représentée par la formule

$$C^{12}H^{12}O^{12} + 2H^2O^2.$$

» Ils perdent en effet à l'étuve 16,75 pour 100 de leur poids. La proportion d'eau indiquée par cette formule est 16,85.

» D'autre part, l'analyse centésimale a donné les résultats suivants, rapportés au corps anhydre :

		Calcul d'après la formule $C^{12}H^{12}O^{12}$.
C.	40,22	40,00
H.	6,52	6,66

» 4. On voit que la composition du corps est la même que celle de l'*inosite ;* mais, comme il semble posséder quelques propriétés différentes de celles qui sont assignées à ce sucre, nous le désignerons (provisoirement du moins) sous le nom de *nucite.*

» 5. *Propriétés physiques.* — La nucite est un corps neutre, doué d'une saveur fortement sucrée. Sa densité à 10 degrés est 1,54. La densité de l'inosite à 5 degrés (Cloetta) serait fort différente et égale à 1,1154.

» La nucite cristallise en beaux prismes clinorhombiques, parfois réunis en groupes radiés. Ces prismes présentent les faces p, m et g^1. Les angles a sont en général modifiés par la face a^1 et les modifications $b^1 b^{\frac{1}{3}} h^{\frac{1}{2}}$. Ils sont très-aplatis suivant la face g^1 et se clivent très-facilement dans cette direction.

» Voici les mesures effectuées :

	Angles mesurés.	Angles calculés.
$m : m$	89°	»
$m : g^1$	135°30′	135°30′
$p : g^1$	90°	90°
$p : m$	105°	»
$a^1 : g^1$	90°	90°
$a^1 : p$	109°57′	»

	Angles mesurés.	Angles calculés.
$a^1 : m$	121°34′	121°48′
$b^1 b^{\frac{1}{3}} h^{\frac{1}{4}} : g^1$	110°14′	110°
$b^1 b^{\frac{1}{3}} h^{\frac{1}{4}} : b^1 b^{\frac{1}{3}} h^{\frac{1}{4}}$	139°30′	140°
$b^1 b^{\frac{1}{3}} h^{\frac{1}{4}} : p$	134°30′	134°35′
$b^1 b^{\frac{1}{3}} h^{\frac{1}{4}} : m$ (en avant)	91°50′	92°27′
$b^1 b^{\frac{1}{3}} h^{\frac{1}{4}} : m$ (en arrière)	118°	117°52′
Valeur des axes	$a : b : c = 1{,}0950 : 1 : 1{,}5500$	
Angle des deux axes a et c	111°40′	

» On ne rencontre pas l'angle de 138°52′, qui a été donné par Cloetta pour l'angle $m : m$ de l'inosite, qui cristalliserait d'ailleurs dans le système orthorhombique, d'après ce dernier savant.

» La nucite est très-soluble dans l'eau, surtout à chaud ; à 10 degrés, elle s'y dissout environ dans dix fois son poids d'eau ; elle est insoluble dans l'alcool absolu, l'éther, le chloroforme.

» Elle ne paraît pas avoir de pouvoir rotatoire. Une solution de 25 centigrammes, dans 10 centimètres cubes d'eau, sur une longueur de 2 décimètres, n'a pas donné de déviation appréciable du plan de polarisation.

» 6. *Propriétés chimiques.* — Elle ne réduit pas la liqueur de Fehling et n'est pas fermentescible, du moins dans les conditions ordinaires, avec la levûre de bière. Il en est de même après l'ébullition avec l'acide sulfurique étendu, qui ne paraît pas la transformer sensiblement.

» Sous l'action de la chaleur, les cristaux subissent un commencement de fusion dans leur eau de cristallisation, qu'ils perdent très-rapidement. Le corps anhydre, chauffé à 195 degrés, brunit légèrement et fond à 208 degrés.

» L'action prolongée d'une température de 240 degrés n'a pas paru l'altérer sensiblement.

» L'oxydation par l'acide nitrique étendu n'a donné ni acide nucique, ni *acide oxalique*, mais un produit instable sur lequel nous reviendrons.

» 7. Nous continuerons l'étude de ce sucre, qui doit être considéré soit comme identique avec l'inosite, soit comme un isomère de ce corps. Du reste, l'identité des divers sucres décrits sous le nom d'*inosite* et tirés

soit de la chair musculaire, soit des haricots verts et de plusieurs végétaux, ne nous paraît pas suffisamment prouvée, bien que la composition de ces sucres réponde à la formule commune $C^{12}H^{12}O^{12}, 2H^2O^2$. Il serait nécessaire de comparer de plus près leurs diverses propriétés, et surtout leur forme cristalline et les angles de leurs cristaux. »

(5 mars 1877.)

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES
3595 Paris — Quai des Augustins, 55.

De l'identité de l'inosite musculaire et des sucres végétaux de même composition;

PAR MM. C. TANRET ET VILLIERS.

« Nous avons, dans une Note du 26 février 1877, décrit une matière sucrée, cristallisée, retirée des feuilles de noyer, et ayant une composition identique à celle de l'inosite musculaire et du sucre que l'on extrait des haricots verts, cette composition étant représentée par la formule

$$C^{12}H^{12}O^{12}, 2H^{2}O^{2}.$$

» L'identité de la composition chimique n'étant pas un caractère suffisant pour établir l'identité de deux sucres, vu les nombreux cas d'isomérie que l'on rencontre dans ce genre de corps, nous n'avons pu décider si le sucre des feuilles de noyer devait être regardé comme de l'inosite, ou seulement comme un isomère de ce corps, les données cristallines, qui sont les plus importantes dans ces comparaisons, nous faisant défaut.

» D'autre part, la différence entre les modes d'action de certains réactifs et surtout la différence de la densité trouvée par M. Cloetta pour l'inosite, soit 1,1154, et par nous pour le sucre de noyer, soit 1,54, autorisaient cette réserve.

» A l'époque où nous avons fait ces recherches, nous ignorions l'étude faite à Prague, quelques années auparavant, par M. Zépharovich [1], sur un sucre retiré par M. Gintl [2] des feuilles de frêne (*fraxinus excelsior*).

» M. Groth ayant comparé les mesures cristallographiques faites par

[1] *Sitzungsberichte der Wiener Akademie der Wissenschaften*, 58. Bd.
[2] Même volume.
T. et V.

M. Zepharovich sur le sucre des feuilles de frêne avec nos mesures sur le sucre des feuilles de noyer (¹), les a trouvées identiques, les cristaux des deux sucres présentant les mêmes faces, les mêmes plans de clivage et les mêmes angles.

» Voici les rapports d'axes qui résultent des deux déterminations :

	Sucre des feuilles	
	de frêne.	de noyer.
Rapport des axes $a:b:c$	1,0872 : 1 : 1,5602	1,0950 : 1 : 1,5500
Angles des deux axes a et c......	111°,39	111°,40

» Nous donnons plus bas la comparaison des divers angles.

» Cette comparaison identifie le sucre de noyer avec le sucre des feuilles de frêne. Nous nous sommes proposé de comparer le sucre retiré de ces deux sources avec l'inosite musculaire et le sucre extrait des haricots verts, que nous avons préparés à cet effet. L'inosite musculaire a été retirée de la viande de cheval. Or la comparaison de ces divers sucres ne laisse aucun doute sur leur identité. Voici les diverses mesures que nous avons faites, en y joignant les angles calculés d'après M. Zépharovich pour le sucre des feuilles de frêne.

	Sucre			
	des feuilles de noyer.	des feuilles de frêne.	des haricots verts.	Inosite musculaire.
	° ′	° ′	° ′	° ′
$m:m$..............	89	89.24	89	88.50
$m:g^1$..............	135.30	»	135.30	135
$p:m$..............	105	105.2	104.50	»
$a^1:p$..............	109.57	109.26	109.40	»
$a^1:m$..............	121.34	121.1	121	121.20
$b^1 b^{\frac{1}{3}} h^{\frac{1}{2}}:g^1$..............	110.14	110.20	»	109.40
$b^1 b^{\frac{1}{3}} h^{\frac{1}{2}}:p$..............	134.30	134	»	»

» Le sucre tiré des haricots verts ne présentait pas les faces $b^1 b^{\frac{1}{3}} h^{\frac{1}{2}}$. Par contre, il présentait les faces h et l'angle ph^1, qui est le même que celui des deux axes a et c, a été trouvé égal à 111°,40 ; cette valeur est exactement égale à celle qui a été calculée pour l'angle de ces deux axes. Les cristaux du sucre retiré de la viande de cheval étaient trop imparfaits pour permettre de faire de nombreuses mesures, mais celles qui ont pu être effectuées identifient suffisamment ce sucre avec les trois autres.

(¹) *Zeitschrift für Kristallographie*, erster Band, p. 406.

» La densité de l'inosite des feuilles de noyer a été reprise sur des cristaux soigneusement choisis et séparés des portions déjà effleuries et a été trouvée à 15° égale à 1,524. Celle de l'inosite de la viande a été trouvée égale à 1,535 à 8°, et l'inosite des haricots verts a donné un résultat identique. Il y a donc eu probablement une erreur expérimentale dans la détermination de M. Cloetta. L'inosite semble donc être un sucre très répandu dans la nature. Rappelons que M. Marmé a constaté l'existence d'un sucre de même composition dans les pois, les lentilles vertes, l'acacia, le chou, la digitale, la pomme de terre (la plante), les asperges et dans deux cryptogames. Il est probable que les matières sucrées retirées de ces divers végétaux sont identiques à l'inosite, mais des recherches cristallographiques seraient nécessaires pour élucider complètement cette question.

» Le fait de la présence simultanée de l'inosite dans le règne végétal et dans le règne animal peut paraître digne d'intérêt. Il semble que sa production soit un de ces phénomènes de la vie communs aux animaux et aux végétaux, que M. Cl. Bernard a si bien mis en évidence dans ses leçons, et, chose curieuse, chaque fois que l'inosite a été constatée, elle s'est montrée accompagnée d'un sucre réducteur. Elle est accompagnée par le glucose dans l'urine des inosuriques, et dans son extraction des haricots verts et des feuilles de noyer, nous l'avons toujours trouvée cristallisant au milieu d'une matière sucrée fermentescible et réduisant la liqueur de Fehling. Nous rappellerons à ce sujet que les physiologistes regardent, en général, l'inosite de la viande comme un produit résultant de la transformation de la matière glycogène; sa formation dans le règne végétal se fait probablement d'une façon analogue. »

(18 février 1878.)

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.
15121 Paris. — Quai des Grands-Augustins, 55.

[illegible] extraction [illegible]
[illegible] toujours trouvé [illegible]
[illegible] sensible et réduisent [illegible]
[illegible] les physiologistes [illegible]
[illegible] produit résultant [illegible]
[illegible] dans le corps [illegible]

Sur la pelletiérine, alcaloïde de l'écorce de grenadier;

PAR M. C. TANRET.

« 1. On s'accorde généralement à reconnaître que l'écorce de grenadier (tiges et racines) est héroïque comme tænifuge à l'état frais, tandis que sèche et conservée depuis longtemps, elle a perdu en partie sa vertu. L'explication la plus naturelle de cette différence d'action peut être que le principe actif de cette écorce doit être fort altérable ; mais les recherches faites jusqu'à ce jour n'y ont fait encore rencontrer aucun corps de cette nature. J'ai été assez heureux pour y trouver un alcaloïde volatil dont j'ai l'honneur de présenter la découverte à l'Académie.

» En l'honneur du savant qui a le plus contribué à l'histoire des alcaloïdes, je propose d'appeler *pelletiérine* ce nouvel alcali retiré du grenadier.

» 2. *Préparation.* — De l'écorce de grenadier (tiges et racines) est réduite en poudre grossière, puis humectée avec un lait de chaux assez épais et tassée dans des allonges. On lessive à l'eau et l'on recueille deux parties de liqueur qu'on agite fortement et à plusieurs reprises avec du chloroforme. Ce dernier, séparé au moyen d'un entonnoir à robinet, est agité avec une quantité convenable d'acide étendu, de manière que la réaction du liquide aqueux devienne neutre ou légèrement acide. On a ainsi des solutions de sulfate, chlorhydrate, azotate, etc., de pelletiérine, qu'on n'a qu'à évaporer dans le vide et sur l'acide sulfurique pour obtenir les sels cristallisés. Pour isoler l'alcaloïde, on peut le mettre en liberté en traitant ses solutions salines par le carbonate de potasse et agitant avec l'éther ou mieux avec le chloroforme ; les solutions éthérées ou chloroformiques étant distillées à une douce chaleur laissent l'alcali comme résidu.

» Un kilogramme d'écorces sèches du commerce, les seules que j'avais

à ma disposition, m'ont donné par ce procédé près de 4 grammes de sulfate de pelletiérine cristallisé. Sans doute qu'avec des écorces fraîches on en obtiendrait davantage.

» 3. *Propriétés physiques.* — La pelletiérine a une consistance oléagineuse et est incolore quand elle a été obtenue par évaporation dans le vide de ses solutions éthérées ou chloroformiques; celles-ci, distillées à l'air, la donnent fortement colorée en jaune. Une mèche trempée dans la pelletiérine brûle comme si elle avait été imbibée d'une huile volatile.

» La pelletiérine est volatile; elle a une odeur aromatique légèrement vireuse. Elle émet des vapeurs à la température ordinaire; les taches huileuses qu'elle forme sur le papier disparaissent au bout de peu de temps d'exposition à l'air. Elle bout aux environs de 180 degrés en se colorant fortement à l'air.

» Elle est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, mais surtout dans le chloroforme; ce dernier l'enlève facilement à ses solutions aqueuses.

» 4. *Propriétés chimiques.* — La réaction de la pelletiérine est fortement alcaline; c'est un alcali puissant qui sature les acides pour former des sels. A l'approche d'une baguette trempée dans l'acide chlorhydrique, elle répand des fumées blanches, comme l'ammoniaque. Elle ne précipite pas les solutions des métaux terreux et alcalino-terreux, mais celles de la plupart des métaux proprement dits. C'est ainsi qu'elle donne un précipité blanc avec les sels de plomb, de mercure, de zinc et d'argent; avec les deux derniers, le précipité se redissout dans un excès de pelletiérine. Avec l'azotate de cobalt, elle donne un précipité bleu; de même avec le sulfate de cuivre : un excès ne redissout pas ces précipités.

» Elle ne précipite pas le chlorure de platine. Elle précipite le chlorure de palladium et le chlorure d'or. Ce dernier précipité, assez soluble, est réduit à chaud.

» Enfin, comme les alcaloïdes, elle précipite, en solution acide, par le tannin, l'eau bromée, l'iodure ioduré de potassium, l'iodure de mercure et de potassium, l'iodure de potassium et de cadmium, et l'acide phosphomolybdique. Le précipité formé avec le tannin est soluble dans un excès de réactif; celui formé par l'eau bromée est soluble dans un excès de pelletiérine.

» 5. *Sels.* — Les sulfate, chlorhydrate, azotate de pelletiérine que j'ai préparés sont cristallisés. Ces sels sont excessivement hygrométriques. Obtenus par évaporation de leurs solutions dans le vide sec, ils sont incolores; si ces solutions neutres sont évaporées à l'étuve, les sels sont colorés

en jaune, et en même temps, par la perte d'une partie de la base, leur réaction devient très acide. Ces sels sont légèrement odorants; leur saveur est amère et aromatique.

» Dans une prochaine Communication, je ferai connaître la composition de cet alcaloïde volatil et en compléterai l'étude.

(20 mai 1878.)

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.
15124 Paris. — Quai des Grands-Augustins, 55.

8

Sur la pelletiérine, alcali de l'écorce de grenadier;

PAR M. C. TANRET.

« J'ai annoncé précédemment la découverte de la pelletiérine : pour préparer cet alcali à l'état de pureté, on distille sa solution éthérée dans un courant d'hydrogène, puis le résidu y est maintenu à 130°-140°, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeur d'eau. On élève alors la température et l'on recueille le liquide, qui distille entre 180°-185°.

» *Propriétés.* — La pelletiérine ainsi obtenue est incolore; mais, à l'air ou dans des flacons incomplètement remplis, elle se colore très rapidement. Sa densité à zéro est 0,999; elle est 0,985 à 21°. Très soluble dans l'eau, cet alcali s'y dissout avec contraction : c'est ainsi que, si on le dépose avec précaution sur l'eau, on le voit, malgré sa plus faible densité, former des stries qui tombent au fond du vase. A un mélange de 1 partie de pelletiérine et 2,5 parties d'eau, j'ai trouvé pour densité 1,021 à 21°.

» La pelletiérine est dextrogyre. En solution aqueuse, elle a un pouvoir rotatoire $[\alpha]_j = +8°$. Celui du sulfate préparé avec l'alcaloïde distillé est de $+15°,9$.

» Avec l'acide sulfurique et le bichromate de potasse, la pelletiérine (ou ses sels) donne une coloration verte aussi intense que l'alcool dans les mêmes conditions.

» *Composition.* — Les analyses ([1]), combinées avec celles des sels cris-

([1]) Elles ont été faites dans le laboratoire de M. Berthelot, au Collège de France, avec le concours de M. Villiers.

T.

tallisés que la pelletiérine donne avec les acides sulfurique et chlorhydrique, conduisent à la formule $C^{16}H^{13}AzO^2$. En effet :

	Trouvé.	Calculé.
C	68,98	69,06
H	9,05	9,35
Az	9,81	10,07
O	12,16	11,52
	100,00	100,00

» Le chlorhydrate $C^{16}H^{13}AzO^2, HCl$, desséché sur l'acide sulfurique, a donné :

	Trouvé.	Calculé.
C	54,55	54,70
H	8,12	7,98
Az	7,79	7,92
Cl	20,36	20,23

» Le sulfate (séché sur l'acide sulfurique) a donné à l'analyse 25,95 et 26,23 de SO^3HO pour 100. En outre, la quantité d'acide que j'ai employée pour saturer la pelletiérine représentait 25,98 pour 100 du poids de sulfate formé. Or la formule $C^{16}H^{13}AzO, SO^3, HO$ exige 26,06 de SO^3HO.

» La densité de vapeur calculée avec la formule $C^{16}H^{13}AzO^2$ serait 4,81 ; l'expérience a donné 4,66.

» La pelletiérine fournit donc un nouvel exemple d'une base volatile oxygénée voisine de la tropine, $C^{16}H^{17}AzO^2$, et de la conhydrine, $C^{16}H^{15}AzO^2$.

» *Rendement*. — Il m'a paru intéressant de rechercher la quantité d'alcaloïde que contiennent les écorces des diverses parties du grenadier, ainsi que l'influence de la végétation sur sa formation. Les arbrisseaux qui ont servi à ces essais étaient de même taille et âgés d'une dizaine d'années. Ils avaient grandi dans des caisses assez étroites, sous le climat de Troyes, renfermés dans un hangar l'hiver et mis au grand air dans la bonne saison. Les résultats obtenus sont ainsi comparables entre eux, bien que les grenadiers venus en pleine terre et sous un ciel plus chaud eussent peut-être donné des quantités de pelletiérine différentes. Comme il me reste à doser

la pelletiérine de grenadiers arrachés en automne, je donne sans commentaire les chiffres que j'ai trouvés :

Rendement, en sulfate de pelletiérine, de 100gr des parties suivantes.

		10 juin.	3 août.
		gr	gr
Chevelu entier des racines (sec)		»	1,30
L'écorce seule, obtenue par contusion (sèche)		0,66	2,25
Le méditullium seul (sec)		»	0,63
Écorces des racines plus grosses qu'une plume de pigeon	fraîches.	0,60	0,92
	sèches..	1,20	1,54
Écorces des grosses et moyennes branches	fraîches	0,34	0,37
	sèches	0,68	0,66
Écorces des petites branches (sèches)		0,32	

» *Action physiologique.* — Les observations de plusieurs médecins de Troyes et de Paris, entreprises sur ma demande, établissent que la pelletiérine est le principe tænicide du grenadier, principe qui n'avait pas encore été isolé. »

(26 août 1878.)

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.
15125 Paris. — Quai des Grands-Augustins, 55.

Sur les alcalis du grenadier;

PAR M. CH. TANRET.

« 1. En poursuivant mes recherches sur l'écorce de grenadier, j'ai reconnu que la pelletiérine s'y trouve accompagnée de trois autres alcalis volatils. C'est l'étude de l'un d'eux, avec la méthode qui permet d'isoler les quatre alcalis du grenadier, que je demande à l'Académie la permission de lui exposer aujourd'hui.

» 2. Si après l'avoir mélangée à un lait de chaux on traite par l'eau la poudre d'écorce de grenadier, puis qu'on agite les liqueurs avec du chloroforme et ce dernier avec un acide étendu employé en quantité strictement suffisante, on obtient une solution qui, selon la provenance de l'écorce, est soit lévogyre, soit dextrogyre, soit même inactive, ce qui indique qu'on a affaire à un mélange d'alcaloïdes à pouvoir rotatoire différent et en proportions variées. Pour les séparer, on agite leur solution saline avec un excès de bicarbonate de soude et l'on sature d'acide carbonique ([1]). On agite alors avec du chloroforme, puis celui-ci est à son tour agité avec de l'acide sulfurique étendu. Or, cette dernière liqueur est dextrogyre; elle contient, à l'état de sulfates, un alcali liquide dextrogyre et un alcali solide inactif. En répétant le même traitement sur la liqueur primitive, mais en employant cette fois la soude caustique, on obtient une solution lévogyre. Celle-ci est mise à évaporer sur l'acide sulfurique; puis, quand le résidu est à peu près sec, on l'abandonne à l'air, étalé sur des

([1]) On évite ainsi la formation de carbonate de soude qui se produirait par la décomposition partielle du bicarbonate, décomposition que les recherches de M. Berthelot sur l'état des sels à acides faibles en solution aqueuse ont fait connaître.

doubles de papier brouillard. Comme cette masse cristalline est très-hygrométrique, le papier est bientôt pénétré du sulfate incristallisable et déliquescent d'un alcaloïde liquide inactif, tandis que les cristaux blancs qui restent constituent le sulfate d'un alcaloïde liquide lévogyre. Ce sulfate possède un pouvoir rotatoire de $[\alpha_j] = -30°$.

» Ainsi, il y a dans le grenadier deux alcaloïdes qui sont déplacés de leurs sels par le bicarbonate de soude et deux qui ne le sont pas. Des deux premiers l'un est liquide et dextrogyre, l'autre cristallisé et inactif; des deux derniers, qui sont liquides, l'un est inactif, l'autre lévogyre.

» Le lévogyre domine dans les tiges, le dextrogyre dans les racines.

» 3. *Préparation de l'alcali cristallisé.* — On traite l'écorce de grenadier comme il a été dit plus haut, puis on décompose par un alcali la solution dextrogyre et l'on agite avec du chloroforme. Celui-ci, par évaporation, abandonne l'alcali cristallisé souillé de l'alcali liquide qui l'accompagnait. On n'a plus qu'à le purifier par expression et plusieurs cristallisations dans le chloroforme ou l'éther. On en retire par kilogramme d'écorces sèches de $0^{gr},30$ à $0^{gr},60$.

» 4. *Composition.* — Obtenus par évaporation de leur solution aqueuse, les cristaux de ce corps contiennent 4 équivalents d'eau, qu'ils perdent en s'effleurissant dans un air sec. Leur composition est représentée par la formule

$$C^{18}H^{15}AzO^2, 4HO.$$

» En prenant les précautions nécessitées par la légère volatilité de l'alcali, j'ai trouvé, pour la perte de poids des cristaux sur l'acide sulfurique, 19,20 pour 100. Le calcul indique 19,047. Les analyses de l'alcali ont conduit aux résultats suivants (1) :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{18}H^{15}AzO^2$.
C........................	70,39	70,52
H........................	9,64	9,80
Az........................	9,19	9,15
O........................	10,78	10,53
	100,00	100,00

» Le chloroplatinate a été analysé après avoir été desséché à 110 degrés. La formule $C^{18}H^{15}AzO^2, HCl, Cl^2Pt$ exige 27,437 pour 100 de platine : on a trouvé 27,57 et 27,49.

» 5. *Propriétés physiques.* — Les cristaux de l'alcali hydraté sont des

(1) Elles ont été faites dans le laboratoire de M. Berthelot, au Collège de France, avec l'obligeant concours de M. Villiers.

prismes droits qui atteignent jusqu'à 2 centimètres de longueur. Quand on le chauffe, il perd son eau de cristallisation et fond à 46 degrés; il peut ensuite être amené à 37 degrés sans se solidifier. Il bout à 246 degrés. Il est déjà odorant et légèrement volatil à froid.

» Il est très-soluble dans l'alcool, le chloroforme, l'eau (2,5 parties à 10 degrés), l'éther (9 parties à 10 degrés). Le chloroforme l'enlève presque entièrement à sa solution aqueuse; mais avec l'éther il s'établit un partage tel, que pour poids égaux de ces deux dissolvants l'eau contient 0,9 d'alcali et l'éther 0,1. Il est sans action sur la lumière polarisée.

» 6. *Propriétés chimiques et sels.* — La réaction de cet alcaloïde est fortement alcaline. C'est une base énergique qui déplace même l'ammoniaque de ses sels. Elle ne précipite pas les sels de magnésie, mais elle précipite l'alumine (du sulfate), la baryte et la chaux. Un excès d'alcali ne redissout pas les précipités, pas plus que ceux qu'elle forme dans les solutions des métaux proprement dits.

» Il donne toutes les réactions des alcaloïdes, et, comme la pelletiérine, avec l'acide sulfurique et le bichromate de potasse, il produit une coloration verte très-intense.

» Les sels de cet alcali sont cristallisés. Le chlorhydrate cristallise en rhomboèdres; il est anhydre et a pour formule

$$C^{18}H^{15}AzO^{2}, HCl;$$

il se dissout dans son poids d'eau à 10 degrés. Le sulfate a pour formule

$$C^{18}H^{15}AzO^{2}, HO, SO^{3}, 4HO;$$

à l'étuve ou sur l'acide sulfurique il perd 4HO; il est soluble dans moins de deux fois son poids d'eau à 10 degrés. Le chloroplatinate cristallise en fines aiguilles d'un jaune rougeâtre; il a pour formule

$$C^{18}H^{15}AzO^{2}, HCl, Cl^{2}Pt.$$

» Quant au nom à donner à cet alcali, je crois devoir le réserver jusqu'à ce que j'aie terminé l'étude de ceux qui l'accompagnent dans le grenadier. »

(31 mars 1879.)

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.
Paris. — Quai des Augustins, 55. 5248



Sur les alcalis du grenadier;

PAR M. CH. TANRET.

« 1. Ainsi qu'il ressort d'une Note précédente [1], l'écorce du grenadier contient quatre alcaloïdes volatils, dont trois sont liquides et l'autre est cristallisé. Ayant déjà indiqué les principales propriétés de celui-ci, je viens compléter celles des trois premiers, que j'isole maintenant complètement. Je désignerai ces corps sous les noms de *pelletiérine, isopelletiérine, méthylpelletiérine* et *pseudopelletiérine*.

» *Séparation.* — Étant donné un mélange des quatre alcalis à l'état de sels, on traite leur solution par un excès de bicarbonate de soude et l'on agite avec du chloroforme En agitant ensuite celui-ci avec de l'acide sulfurique étendu, on obtient une solution qui contient les sulfates de méthyl et de pseudopelletiérine. On ajoute alors de la potasse caustique à la première liqueur, et, en répétant le traitement par le chloroforme et l'acide, on a une solution des sulfates de pelletiérine et d'isopelletiérine.

» 2. *Méthylpelletiérine.* — Pour isoler cet alcali, j'ai mis à profit le principe de la méthode des saturations fractionnées. Prenant le mélange des sulfates obtenu par le bicarbonate de soude, on le décompose partiellement par un alcali et l'on agite avec du chloroforme; puis on agite celui-ci avec un acide. La méthylpelletiérine se concentre ainsi dans les premières portions mises en liberté, et, après avoir suffisamment répété ces traitements, on n'arrive plus à augmenter son pouvoir rotatoire. On peut considérer comme pur le sel obtenu. Pour obtenir la méthylpelletiérine, on

[1] *Comptes rendus*, t. LXXXVIII, p. 716.

T.

décompose par un alcali caustique une solution concentrée d'un de ses sels. On déshydrate l'alcali mis en liberté sur des fragments de potasse et l'on distille dans un courant d'hydrogène.

» *Composition.* — Le chlorhydrate, ayant un pouvoir rotatoire de $\alpha_{[D]} = +22^{\circ}$, a donné à l'analyse les résultats suivants :

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour la formule $C^{18}H^{17}AzO^{2}$.
C	55,90	56,30	56,38
H	9,61	9,32	9,40
Az	7,15	»	7,31
Cl	18,44	»	18,53

» La composition de la méthylpelletiérine peut donc être représentée par la formule $C^{18}H^{17}AzO^{2}$.

» *Propriétés.* — Cet alcali est liquide. Il se dissout dans vingt-cinq fois son poids d'eau à 12°. Il est très soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme. Il bout à 215°.

» Le pouvoir rotatoire du chlorhydrate est de $\alpha_{[D]} = +22^{\circ}$.

» Les sels de cet alcaloïde sont extrêmement hygrométriques.

» 3. *Pseudopelletiérine.* — Cet alcali est cristallisé. Pour l'obtenir, on concentre la liqueur dépouillée de méthylpelletiérine et on la traite par la potasse caustique, puis on agite avec de l'éther. Par évaporation du dissolvant, on obtient des cristaux que plusieurs cristallisations donnent tout à fait purs. La composition de cet alcaloïde a été donnée dans la Note précédente; elle est représentée par la formule $C^{18}H^{15}AzO^{2}$.

» 4. *Pelletiérine.* — On met à évaporer sur l'acide sulfurique la solution des sulfates obtenus par l'action des alcalis caustiques, puis, quand la masse est sèche, on l'expose à l'air sur des doubles de papier brouillard. Elle ne tarde pas à tomber partiellement en déliquescence et abandonne sur le papier des cristaux à peine hygrométriques. C'est le sulfate de la pelletiérine. Quant au sel qui a pénétré le papier et qui, si l'on a eu soin d'arrêter à temps l'exposition à l'air, n'a pas de pouvoir rotatoire, c'est le sulfate de l'isopelletiérine. Pour obtenir l'alcali pur, on achève l'opération comme pour la méthylpelletiérine, en ayant soin de distiller à basse pression, l'ébullition à la température ordinaire l'altérant rapidement.

» *Composition.* — Les analyses de son chloroplatinate et de son chlorhydrate lui font assigner la formule $C^{16}H^{15}AzO^{2}$.

» Avec le chloroplatinate on a obtenu les résultats suivants :

	Trouvé. I.	II.	III.	Calculé pour la formule $C^{16}H^{15}AzO^{2}, HCl, PtCl^{2}$.
C	27,28	27,53	28	27,74
H	4,64	4,88	4,74	4,64
Az	3,80	»	»	4,07
Pt	28,37	28,35	»	28,38

» Les analyses de son chlorhydrate ont donné :

	Trouvé. I.	II.	Calculé pour la formule $C^{16}H^{15}AzO^{2}HCl$.
C	53,71	54,20	54,08
H	8,92	8,97	9,01
Az	7,70	»	7,88
Cl	19,85	»	20,00

» *Propriétés.* — La pelletiérine est un alcali liquide et incolore quand il vient d'être obtenu dans un courant d'hydrogène. Il est remarquable par la rapidité avec laquelle il absorbe l'oxygène en se résinifiant. Sa densité à zéro est de 0,988. Il se dissout à froid dans vingt fois son poids d'eau, et il en dissout son poids. Il est soluble en toutes proportions dans l'éther, l'alcool, le chloroforme. A la pression ordinaire, il bout à 195°; il distille alors en se décomposant en partie. Sous une pression de 10^{cm}, le point d'ébullition s'abaisse à 125°.

» Le sulfate de pelletiérine a un pouvoir rotatoire de $\alpha_{[D]} = -30°$. Si l'on porte à 100° l'alcali libre, le pouvoir rotatoire disparaît.

» Les sels de pelletiérine perdent une partie de leur base quand on les chauffe soit secs, soit en solution aqueuse.

» 5. *Isopelletiérine.* — Cette base s'isole comme il vient d'être dit. Voici l'analyse de son chlorhydrate :

	Trouvé. I.	II.	III.	Calculé pour la formule $C^{16}H^{15}AzO^{2}HCl$.
C	53,20	53,33	53,23	54,08
H	8,63	8,75	8,85	9,01
Az	7,60	»	»	7,88
Cl	19,85	»	»	20,00

» Sa formule étant, comme celle de la pelletiérine, $C^{16}H^{15}AzO^{2}$, on peut considérer ces deux bases comme isomères.

» *Propriétés.* — L'isopelletiérine est un alcali liquide sans action sur la lumière polarisée. Sa densité, sa solubilité dans l'eau et son point d'ébullition sont les mêmes que pour la pelletiérine. »

(22 mars 1880.)

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.
6069 Paris. — Quai des Augustins, 55.

De la waldivine;

PAR M. CH. TANRET.

« 1. Le *Simaba waldivia* (Simarubées) croît en Colombie, où on le confond quelquefois, mais à tort, avec le *Simaba cedron*, de la même famille. Son fruit, d'une amertume extrême, partage ainsi avec celui de ce dernier la réputation des propriétés merveilleuses que dans les républiques de l'Équateur on attribue au cédron et dont plusieurs voyageurs ont déjà entretenu l'Académie. A la demande de M. Dujardin-Beaumetz, désireux d'en étudier l'action physiologique et thérapeutique, j'ai recherché et isolé les principes actifs de ces deux fruits, qui m'ont été obligeamment fournis par M. Restrepo. Seul, celui du waldivia a pu être obtenu cristallisé; je l'appellerai *waldivine*.

» 2. *Préparation.* — On épuise avec de l'alcool à 70° le waldivia réduit en poudre très fine, puis on distille. Le résidu, encore chaud, est agité avec une grande quantité de chloroforme qui s'empare de la waldivine, et la solution chloroformique, séparée avec soin, est distillée à siccité. On reprend le résidu par l'eau bouillante, qui abandonne par refroidissement la waldivine cristallisée. Plusieurs cristallisations et traitements par le noir la donnent parfaitement blanche.

» Le rendement est très variable selon l'état de maturité et de conservation des fruits : c'est ainsi que je l'ai vu varier de 1 à 8 pour 1000.

» 3. *Composition.* — Les cristaux de waldivine contiennent de l'eau de cristallisation. Leur composition peut être représentée par la formule

$$C^{36}H^{24}O^{20}, 5HO.$$

» Chauffés à 110°, ils perdent 10 pour 100 de leur poids : la formule

exige 9,8. D'autre part, l'analyse du produit anhydre a donné les résultats suivants :

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour la formule $C^{36}H^{24}O^{20}$.
C.....................	54,40	54,2	54
H.....................	6,22	6,3	6
O.....................	39,38	39,5	40
	100,00	100,0	100

» 4. *Propriétés physiques.* — La waldivine cristallise en prismes hexagonaux terminés par une double pyramide hexagonale. Sa densité est de 1,46. Quand on la chauffe, elle perd d'abord son eau de cristallisation, puis fond en se colorant vers 230°; elle n'est pas volatile.

» La waldivine ne jouit pas du pouvoir rotatoire.

» Très peu soluble dans l'eau froide (600 parties à 15°), elle se dissout dans 30 parties d'eau bouillante; les acides et les sels augmentent singulièrement sa solubilité dans l'eau. A 15°, elle se dissout dans 60 parties d'alcool à 70°; mais elle exige 190 parties d'alcool absolu. Le chloroforme la dissout abondamment. Elle est insoluble dans l'éther.

» Ses solutions aqueuses moussent abondamment par l'agitation. Son amertume est excessive.

» 5. *Propriétés chimiques.* — La waldivine est neutre.

» Ses solutions aqueuses précipitent par le tannin et l'acétate de plomb ammoniacal; elles ne précipitent pas par l'acétate neutre ni l'acétate basique de plomb.

» A froid, les acides sulfurique et azotique la dissolvent sans paraître l'altérer sensiblement. Elle ne se précipite pas quand on étend d'eau ces solutions; mais vient-on à les neutraliser avec un bicarbonate alcalin, elle se dépose en partie si le sel formé n'est pas en assez grande quantité pour la tenir en solution.

» La propriété la plus remarquable de la waldivine est la facilité avec laquelle elle est décomposée par les alcalis. Avec les alcalis caustiques, la perte de son amertume est presque instantanée; avec l'ammoniaque et les carbonates alcalins, la décomposition est moins rapide, surtout à froid; elle est plus tardive encore avec les bicarbonates alcalins. En même temps que l'amertume de la waldivine disparaît, la liqueur jaunit; elle redevient incolore si on l'acidifie. La solution qui contient ainsi les produits de décomposition de la waldivine réduit la liqueur de Fehling et dévie à droite

le plan de polarisation; mais je n'ai pu la faire fermenter, de sorte que je n'ose affirmer la formation de glucose. Du reste, je me propose d'étudier les produits de ce dédoublement par les alcalis.

» 6. En 1851, M. Lewy retira du cédron une matière cristallisée, amère, qu'il appela *cédrine*. Depuis, M. Cloëz reprit cette étude, mais ne put retrouver la cédrine de M. Lewy (¹), et, de mon côté, je n'ai pas plus réussi à obtenir cristallisé le principe amer que j'ai retiré du fruit du *Simaba cedron*. Mais, comme il est certain que c'est le vrai cédron que M. Lewy a eu entre les mains (²), je suis porté à admettre, pour expliquer ces résultats contradictoires, que les fruits qu'il a traités ont pu se trouver mêlés avec le waldivia et que c'est ainsi ce dernier qui lui aurait donné les cristaux qu'il a obtenus. »

(¹) *Annales des Sciences naturelles.*

(²) M. Lewy cite textuellement le *Simaba cedron*. D'un autre côté, à la suite de la Note de M. Lewy, M. Dumas a ajouté qu'un voyageur, M. Saillard, de Besançon, avait rapporté une grande quantité de cedron, qui pourrait servir à des expériences chimiques et thérapeutiques. Or, comme j'ai pu le vérifier sur ces fruits, que M. le Dr Saillard fils a bien voulu me confier, ce cedron est bien le fruit du *Simaba cedron* et non celui du *Simaba waldivia* (*Comptes rendus*, 1851).

(29 novembre 1880.)

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.
16066 Paris. — Quai des Grands-Augustins, 55.

Peptones et alcaloïdes;

PAR M. CH. TANRET.

« 1. Quand on traite par les réactifs ordinaires des alcaloïdes la solution acidifiée d'une peptone obtenue soit avec la pancréatine, soit avec la pepsine, il se forme des précipités qui ne diffèrent de ceux produits par les alcaloïdes qu'*en ce qu'ils sont solubles dans un excès de peptone*, tandis que les précipités alcaloïdiques ne le sont pas en présence d'un excès de sels d'alcaloïdes. De même, le blanc d'œuf coagulé, étant dissous dans de la soude caustique, donne, après neutralisation de la base et filtration, une liqueur qui présente les mêmes réactions que les peptones et même par la liqueur de Fehling la coloration violet rouge qui sert plus particulièrement à caractériser ces dernières. Or, comme cette albumine modifiée n'est pas précipitée par la chaux, pas plus que la peptone qui, de plus, est notablement soluble dans l'alcool ordinaire, et qu'il est ainsi présumable que d'autres albuminoïdes jouissent des mêmes propriétés, on voit que, parce qu'une liqueur précipite simplement par l'iodure double de mercure et de potassium en solution acide, le réactif de Bouchardat, l'eau bromée et le tannin, on n'a pas le droit de conclure à la présence d'un alcaloïde, bien que cette liqueur ait été préalablement traitée par la chaux ou l'alcool, dans le but d'en éliminer les matières albuminoïdes. Il est ainsi de toute nécessité, pour affirmer la présence d'un alcaloïde, *de l'obtenir en nature* et de ne pas se contenter des précipités produits par les réactifs ordinaires qui pourraient quelquefois induire en erreur.

» 2. Malgré la constatation de la différence, signalée plus haut, que présentent les précipités alcaloïdiques et les précipités peptoniques, il m'a paru intéressant de rechercher s'il ne se produit pas d'alcaloïdes dans l'acte de la digestion. Or, si l'on traite de la peptone par du carbonate neutre de potasse ou, à plus forte raison, par de la potasse caustique et

qu'on agite avec de l'éther, celui-ci dissout une petite quantité d'un liquide volatil, à réaction alcaline, et qui présente tous les caractères des alcaloïdes. Laisse-t-on la peptone se putréfier (sans que la réaction devienne alcaline), il se forme de plus une quantité notable d'un alcaloïde solide non volatil. J'ai pu obtenir cristallisés les chlorhydrates de ces alcaloïdes. Mais si, au lieu de traiter la peptone putréfiée ou non par un alcali caustique, on emploie un bicarbonate alcalin, l'éther n'en enlève pas d'alcaloïde. La conséquence de ce fait est assez intéressante. On sait, en effet, que parmi les alcaloïdes les uns forment des sels décomposables par les bicarbonates alcalins, les autres, des sels décomposables par les carbonates neutres ou les alcalis caustiques. Comme j'ai remarqué que les bicarbonates mettent en liberté les bases des sels des alcaloïdes retirés des peptones, et que d'autre part le traitement direct des peptones par les bicarbonates ne donne pas d'alcaloïdes, il en résulte que les alcaloïdes qu'on extrait des peptones ne s'y trouvent pas tout formés, mais s'y produisent par l'action des alcalis.

» Je ferai remarquer que, lorsqu'on traite les albuminoïdes par les ferments digestifs, on n'obtient pas d'alcaloïde par le traitement par la potasse tant que les liqueurs précipitent encore par l'acide nitrique.

» 3. J'ai répété sur les alcaloïdes des peptones la réaction qui a été donnée récemment par MM. Brouardel et Boutmy pour distinguer les alcaloïdes animaux des alcaloïdes végétaux. La réduction du cyanoferride s'obtient, mais elle n'est pas instantanée, comme l'indiquent ces auteurs pour les ptomaïnes qu'ils ont expérimentées; ce n'est qu'au bout de quelques secondes que le précipité bleu apparaît peu à peu. Cette réduction s'obtient à peu près de la même manière avec l'ergotinine cristallisée, l'aconitine cristallisée et la digitaline amorphe ou cristallisée [1]; mais elle est instantanée, comme pour la morphine (exception signalée par MM. Brouardel et Boutmy), avec l'ésérine, l'hyosciamine liquide, l'aconitine et l'ergotinine amorphes. Comme on le voit, cette réaction du cyanoferride ne devra être employée qu'avec les plus sérieuses réserves, d'autant plus que la liste des alcaloïdes végétaux est loin d'être close. »

[1] Bien que la digitaline ne soit pas un alcaloïde, on sait que, dans le traitement de Stas, elle passe dans l'éther ou dans le chloroforme comme les alcaloïdes (Tardieu et Roussin).

(16 mai 1881.)

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.
15860 Paris. — Quai des Grands-Augustins, 55.

Sur la caféine, sels doubles;

PAR M. C. TANRET.

Jusqu'ici, en raison de sa faible solubilité, la caféine n'a pu être administrée en injections hypodermiques qu'à doses très faibles; en effet, elle ne se dissout que dans quatre-vingt-treize fois son poids d'eau à la température ordinaire, ce qui ne fait guère plus de 1 centigramme par centimètre cube. Quant à ses sels, je dirai de suite (et c'est là un des objets de cette Note) que la plupart de ceux qui sont mentionnés dans les travaux de thérapeutique n'existent pas, et que ceux qui existent ne peuvent être employés, parce que, au moment de leur dissolution, ils se décomposent en acide et en caféine, cette dernière se précipitant si la quantité d'eau est insuffisante pour la dissoudre, ce qui ramène au cas de la caféine en nature.

Les propriétés alcaloïdiques de la caféine sont extrêmement faibles; c'est ainsi que sa réaction est parfaitement neutre au tournesol, et que les réactifs ordinaires des alcaloïdes, l'iodure double de mercure et de potassium et le réactif de Bouchardat ne la précipitent que si ses solutions sont relativement très chargées. N'étant pas alcaline, la caféine est incapable de neutraliser la plus petite quantité d'acide, et, si elle forme des sels avec certains acides, ces sels sont loin d'être aussi stables que ceux de la plupart des autres alcaloïdes. Examinons, en effet, comment elle se comporte avec les acides les plus employés.

L'*acide acétique* concentré dissout abondamment la caféine. Laisse-t-on évaporer spontanément cette solution, l'acide se volatilise entièrement, et il reste, non un sel de caféine, mais de la caféine pure. Il n'existe donc pas d'acétate de caféine.

L'*acide valérianique* ne donne pas davantage de valérianate de caféine. Sature-t-on de caféine à chaud une solution très forte de cet acide, par

refroidissement il se dépose, non du valérianate de caféine, mais simplement de la caféine, entièrement soluble dans le chloroforme et ne retenant mécaniquement que des traces d'acide, juste assez pour en avoir l'odeur. Le titre acide de la solution reste le même qu'avant l'addition de la caféine, ce qui prouve nettement que la caféine, en se précipitant, n'a pas entraîné sensiblement d'acide. Aussi, quand on met en présence sous une cloche de l'acide valérianique et de la caféine (comme pour la préparation du valérianate d'ammoniaque, par exemple), la caféine ne fait que s'imprégner de l'odeur de l'acide. J'ai, du reste, vérifié ce fait sur du valérianate de caféine du commerce, qui était cristallisé en belles aiguilles comme la caféine, ce qui était bien naturel, puisque ce n'était que de la caféine à odeur valérianique. L'exposition à l'air et un simple lavage lui enlevaient cette odeur.

Pas plus que les acides acétique et valérianique, l'*acide lactique* ne se combine à la caféine pour former du lactate de caféine. De l'acide lactique sirupeux, saturé à froid de caféine, reste indéfiniment sirupeux; et comme avec l'acide valérianique, de la caféine pure cristallise par refroidissement d'une solution d'acide lactique qui en a été saturée à chaud.

Il en est de même encore de l'*acide citrique*, qui ne donne pas davantage de citrate de caféine. Aussi le produit qu'on décore de ce nom n'est-il qu'un mélange de caféine et d'acide.

Une raison, tirée d'un autre ordre d'idées, vient prouver encore la non-existence de ces prétendus sels de caféine à acides organiques. Tandis, par exemple, que l'acide citrique, qui est tribasique, exige pour former des citrates trois équivalents de base (dont un ou deux peuvent être remplacés par un ou deux équivalents d'eau), il faut, pour obtenir la dissolution dans l'eau d'un équivalent de caféine, une quantité d'acide représentée en poids par environ trois équivalents d'acide. Les rapports sont donc précisément inverses de ce qu'ils devraient être dans le cas d'une formation de citrate.

En résumé, les acides organiques ne forment pas de sels définis avec la caféine. Ils augmentent, il est vrai, sa solubilité dans l'eau, mais sans s'y combiner; et comme l'acidité de l'acide n'est en rien modifiée par la caféine, on voit qu'avec des solutions de caféine dans des acides organiques on injecterait des acides libres, dont le poids serait égal à plusieurs fois celui de la caféine dissoute.

Avec les acides minéraux, les choses se passent différemment. L'acide sulfurique forme avec la caféine un sulfate difficilement cristallisable.

Les acides chlorhydrique et bromhydrique, au contraire, forment des sels qu'il est facile d'obtenir en très beaux cristaux. Ces sels sont parfaitement définis et ont été décrits par les auteurs; mais ils sont peu stables, et l'eau les décompose en acide qui devient libre, et en caféine qui se dissout ou se précipite selon la quantité d'eau employée. L'air les altère de même, et l'on voit les cristaux de chlorhydrate qui y sont exposés s'effleurir rapidement en perdant leur acide. Au bout d'un temps plus ou moins long, selon la température, il ne reste plus que de la caféine.

Ainsi, au point de vue qui nous occupe, les sels de caféine formés par les acides minéraux ne présentent aucun avantage sur la caféine pure.

En présence de ces résultats négatifs, j'ai pensé à employer le sel naturel qui tient la caféine engagée en combinaison dans le café, le chlorogénate de potasse et caféine de Payen. Mais ce sel est très difficile à obtenir en quantité un peu notable, ce qui est un obstacle à la vulgarisation de son emploi, obstacle d'autant plus grand que, lorsqu'il est en solution, ce sel est très altérable à l'air. Du reste, il ne contient que 29 pour 100 de caféine, et ne se dissout à froid que dans plusieurs fois son poids d'eau, ce qui donnerait des solutions encore bien peu chargées de caféine.

C'est alors que, frappé de l'air de famille qui existe entre l'acide chlorogénique ou cafétannique et les acides benzoïque, cinnamique et salicylique, je me suis demandé si l'on ne pourrait pas former, avec ces derniers acides, des sels doubles analogues au sel de Payen. J'avais deviné juste.

En présence du benzoate, du cinnamate, du salicylate de soude, la caféine se dissout dans très peu d'eau et forme ainsi des sels doubles très solubles et très riches en caféine. Et ce qui prouve qu'il y a là plus qu'une simple solution, c'est que, pour un poids déterminé de caféine, il faut des poids également déterminés de ces sels alcalins, autrement dit : la combinaison a lieu d'après les équivalents de ces divers corps. Mais cette combinaison est assez faible, puisque ces sels traités par le chloroforme lui abandonnent toute leur caféine. Dans ma pensée, ces sels doubles ne peuvent être mieux comparés qu'aux sels hydratés, qui perdent leur eau de cristallisation quand on les traite par un liquide neutre, dans lequel l'eau est soluble : c'est ainsi que du sulfate de cuivre bleu perd son eau de cristallisation et devient blanc quand on le plonge dans l'alcool absolu avide d'eau.

Le cinnamate de soude dissout la caféine dans l'eau, équivalent pour équivalent, 170 de cinnamate pour 212 de caféine. Ce sel double contient ainsi 55,5 pour 100 de caféine.

Le benzoate de soude et de caféine contient, pour 2 équivalents de ben-

zoate de soude (288), 1 équivalent de caféine (212), soit 42,4 pour 100 de caféine.

L'acide salicylique permet d'obtenir le sel double le plus riche en caféine; 1 équivalent de salicylate de soude (160) permet la dissolution d'un équivalent de caféine (212).

Ce qui donne 57 pour 100 pour la richesse en caféine de ce sel double.

Ces sels doubles sont incristallisables.

La solubilité de ces sels doubles est telle, qu'on peut obtenir facilement avec le benzoate et le cinnamate de soude des solutions contenant, par centimètre cube, 25 centigrammes de caféine, et jusqu'à 30 centigrammes avec le salicylate.

Les acides benzoïque, cinnamique et salicylique m'ayant donné ce que je cherchais, j'ai cru superflu d'essayer dans quelle mesure on obtiendrait des résultats analogues en employant ces acides combinés à d'autres bases que la soude. Je dirai cependant que je n'ai pu obtenir de sels doubles avec les acides acétique, lactique, citrique, sulfurique, chlorhydrique, etc.

Ainsi, grâce à ces nouveaux sels, on va pouvoir désormais administrer la caféine par la méthode hypodermique comme on le fait avec les autres principes actifs, sur l'action desquels on peut compter. Il est vrai que les sels alcalins qu'on lui associe ont une action propre, mais cette action est aujourd'hui connue et, par conséquent, elle pourra, selon les cas et les doses, être tantôt négligée, tantôt recherchée; ce sera l'affaire du thérapeute.

Je terminerai ce travail en disant que ces sels doubles pourront toujours être préparés extemporanément par simple solution dans l'eau, selon les proportions indiquées plus haut. Seulement, comme les benzoate et salicylate de soude du commerce ont quelquefois une réaction alcaline, je crois qu'il sera bon, pour les injections hypodermiques, de neutraliser ces sels avec les acides correspondants.

(Extrait du *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 5e série, t. V; 1882.)

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.
15158 Paris. — Quai des Grands-Augustins, 55.

De la vincétoxine;

PAR M. CH. TANRET.

« 1. On avait déjà signalé, mais sans en donner d'explication satisfaisante, cette singulière propriété que possède la solution aqueuse d'extrait hydroalcoolique de racine d'asclépias de se troubler par la chaleur, puis de redevenir limpide en refroidissant. Comme je viens de le reconnaître, cette propriété est due à un nouveau glucoside que, du nom vulgaire de l'asclépias (dompte-venin) *vincetoxicum*, j'appellerai *vincétoxine*.

» 2. *Préparation.* — La racine d'asclépias en poudre grossière est mélangée à un léger lait de chaux (10 pour 1000), afin d'éliminer les matières albuminoïdes, puis lixiviée à l'eau froide. On sature de chlorure de sodium les liqueurs obtenues, puis le précipité qui s'est formé est recueilli, lavé à l'eau salée, séché à 100° et repris par le chloroforme. La solution chloroformique traitée par le charbon est distillée, et au résidu dissous dans son poids d'alcool on ajoute de l'éther tant que la liqueur précipite, puis on agite le tout avec son demi-volume d'eau distillée. Les deux couches de liquide étant séparées avec soin, l'inférieure évaporée à siccité donne la *vincétoxine soluble dans l'eau.* Quant à la solution éthérée, on l'agite avec de l'eau qui en enlève un acide résineux, puis avec de l'acide sulfurique étendu qui s'empare de traces d'un alcaloïde. Après une nouvelle neutralisation, on distille et on dessèche le résidu à 100°. Il constitue la *vincétoxine insoluble dans l'eau.*

» 3. *Composition.* — La vincétoxine soluble et la vincétoxine insoluble me paraissent être des modifications moléculaires d'un même corps. En

effet, leur composition étant semblable, leur pouvoir rotatoire de même sens et de même intensité, leurs réactions principales identiques, j'ai cru pouvoir les réunir ainsi sous le même nom.

» La vincétoxine n'est pas azotée. La modification soluble m'a donné, à l'analyse :

	I.	II.	Calculé pour $C^{16}H^{12}O^{6}$.
C........................	61,04	62	61,54
H........................	7,79	8	7,69

et la modification insoluble C = 61,61 ; H = 8,50.

» La formule $C^{16}H^{12}O^{6}$ a été établie d'après le poids de glucose formé dans le dédoublement de la vincétoxine par les acides.

» 4. *Propriétés. Vincétoxine soluble.* — La vincétoxine soluble se présente sous l'aspect d'une poudre légèrement jaunâtre. Elle est incristallisable, soluble en toutes proportions dans l'eau, l'alcool et le chloroforme, mais insoluble dans l'éther. Sa saveur est légèrement sucrée et amère. Ses solutions aqueuses se troublent par la chaleur et redeviennent limpides en refroidissant. Elle est fixe et commence à se décomposer à 130°.

» La vincétoxine soluble est lévogyre; son pouvoir rotatoire $\alpha_D = -50°$.

» *Vincétoxine insoluble.* — La vincétoxine insoluble est également incristallisable et légèrement jaunâtre. Elle se dissout en toute proportion dans l'alcool, l'éther, le chloroforme. Quoique insoluble dans l'eau, elle s'y dissout cependant, si l'on y ajoute de la vincétoxine soluble, qui est son dissolvant naturel. Ainsi s'explique comment dans les liqueurs aqueuses provenant du traitement de l'asclépias, se trouve dissous ce corps qui, isolé, est insoluble dans l'eau pure. Cette solution se coagule à une température plus basse que celle de la modification soluble seule, à tel point que, si l'on emploie des proportions convenables des deux corps, on peut obtenir une liqueur qui se prend en masse dès 15°. Il suffit d'en déposer une goutte sur la main, ou même de souffler dessus pour la voir se transformer en une perle gélatineuse, qui se liquéfie de nouveau au contact d'un corps froid.

» Cette vincétoxine fond à 59°. Comme la modification soluble, son pouvoir rotatoire $\alpha_D = -50°$.

» 5. *Réactions.* — La vincétoxine est neutre. C'est un glucoside qui précipite par le tannin et l'acétate de plomb ammoniacal. Elle ne réduit la liqueur de Barreswil qu'après avoir été chauffée avec les acides, à l'action desquels elle est très sensible; néanmoins, son dédoublement complet est toujours très long à s'accomplir. Le glucose qui en provient est inactif;

incristallisable et non fermentescible. Quant aux autres produits, qui sont très colorés, ils paraissent fort complexes.

» Malgré sa grande solubilité dans l'eau et le chloroforme, la vincétoxine soluble est insoluble dans l'eau chloroformée, de sorte que l'addition de chloroforme à sa solution aqueuse la rend aussitôt laiteuse.

» La vincétoxine soluble précipite à froid par les alcalis concentrés (l'ammoniaque exceptée), de même que par un grand nombre de sels : chlorure de sodium, carbonate d'ammoniaque, acétate de potasse, sulfates de magnésie, de cuivre, de fer, etc. Les acides ne la précipitent pas.

» Quant à la vincétoxine insoluble, elle est précipitée par tous les sels qui précipitent la vincétoxine soluble; elle l'est de plus par d'autres qui ne précipitent pas celle-ci, comme le perchlorure de fer, l'acétate de plomb, le phospbate de soude, les bromures de potassium et de sodium, et en outre par les acides sulfurique et phosphorique étendus.

» Quelques sels seulement ne précipitent ni l'une ni l'autre : l'iodure de potassium, le bromure de calcium, les salicylate et benzoate de soude.

» Mais le fait qui, dans l'histoire de ce glucoside, me paraît le plus digne d'attention, à cause de ses conséquences, est la manière dont il se comporte en présence de l'iodure de potassium et de mercure, et de l'iodure ioduré de potassium. On sait que ces deux réactifs sont les plus ordinairement employés dans la recherche des alcaloïdes qu'ils précipitent, aussi bien en présence des acides organiques que des acides minéraux. Or, quoique la vincétoxine ne soit pas un alcaloïde, ils la précipitent cependant, mais seulement en présence d'un acide minéral, ou de l'acide oxalique pour la vincétoxine insoluble. Avec les autres acides organiques, la liqueur reste limpide.

» 6. La précipitation par le chlorure de sodium, l'insolubilité dans l'eau chloroformée, la réaction par l'iodure de mercure et potassium, ainsi que la formation par dédoublement d'un glucose inactif et incristallisable, me paraissent carastéristiques à divers degrés d'une nouvelle classe de corps dont la vincétoxine commencerait la liste. En plus de ceux que le procédé de précipitation par le sel pourra faire découvrir et de ceux déjà connus, que je n'ai pas eu le loisir d'examiner, on y peut déjà faire rentrer, dès maintenant, la convallamarine, la digitaléine ou digitaline soluble, la cédrine et peut-être même la glycyrrhizine.

» La vincétoxine, à la dose de 1^{gr}, ne m'a pas paru posséder d'action physiologique bien nette.

» Pour terminer, je ferai remarquer que la vincétoxine et la glycyrrhi-

zine ($C^{48}H^{38}O^{18}$) ont la même composition centésimale. Quand j'aurai rappelé que M. Homolle a trouvé que la digitaline cristallisée contient C = 62,08 et H = 8,23, on verra une fois de plus quelle est la variété de propriétés qu'une polymérisation différente peut donner à des corps de composition identique. »

(2 février 1885.)

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.
15857 Paris. — Quai des Grands-Augustins, 55.

Sur la composition du terpinol;

PAR M. CH. TANRET.

« Quand on chauffe de la terpine, ou bihydrate de térébenthène

$$C^{20}H^{16}2H^2O^2 + 2aq$$

avec de l'acide sulfurique étendu, il distille une matière huileuse à odeur de jacinthe et de muguet, que l'on appelle *terpinol*. Les ouvrages classiques assignent à cette substance une densité de 0,852 et comme point d'ébullition 165°. Wiggers, qui l'a obtenue le premier, lui a donné la formule $(C^{20}H^{16})^2H^2O^2$.

» Oppenheim, ayant repris l'étude de ce corps, ne put obtenir de point d'ébullition stable. Il analysa les premières portions bouillant de 165° à 175° et leur trouva comme composition :

C	84,42
H	11,05
O	4,53
	100,00

et à celles bouillant de 190° à 208° :

C	80,06
H	11,41
O	8,53
	100,00

» Il en conclut que la distillation tend à décomposer le terpinol en un carbure $C^{20}H^{16}$ et en un hydrate plus élevé. La décomposition du terpinol

par la chaleur l'ayant empêché d'en prendre la densité de vapeur, il lui conserve donc la formule de Wiggers et List $(C^{20}H^{16})^2H^2O^2$, et le considère comme l'éther du monohydrate de térébenthène :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C^{20}H^{16}H \\ H \end{matrix}\right\} O^2}_{\text{Monohydrate de térébenthène.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix} C^{20}H^{16}H \\ C^{20}H^{16}H \end{matrix}\right\} O^2}_{\text{Terpinol.}}$$

» M. Dujardin-Beaumetz venant d'introduire le terpinol dans la thérapeutique des voies respiratoires, je me suis préoccupé de sa composition, qui ne me paraissait pas suffisamment établie. C'est pour la fixer que j'ai entrepris les expériences que je vais relater.

» Pour préparer le terpinol, je chauffe la terpine avec de l'acide sulfurique étendu, puis je sépare, au moyen d'un entonnoir à robinet, le terpinol qui vient surnager. Après dessiccation sur la potasse, on distille. Or, le point d'ébullition est plus ou moins élevé selon la concentration de l'acide (elle n'a jamais dépassé $\frac{1}{10}$ dans mes expériences), selon le temps aussi pendant lequel le produit a été chauffé. C'est ainsi que, préparé avec de l'acide sulfurique au $\frac{1}{10}$, le terpinol a commencé à bouillir à 180°; avec de l'acide au $\frac{1}{100}$, à 190°; avec de l'acide au $\frac{1}{2000}$, à 197°; avec de l'acide citrique au $\frac{1}{10}$, à 197°. Ainsi la lenteur de la réaction paraît élever le point d'ébullition initial; mais pour tous ces divers liquides il s'élève à 220°, et même quelquefois de quelques degrés au-dessus [1].

» Les produits fractionnés ont présenté les densités suivantes :

180°-184°	D = 0,866
190-195	D = 0,873
195-205	D = 0,886
205-215	D = 0,910
215-220	D = 0,931

» Évidemment, on a affaire à un mélange dont il faut démêler les éléments.

[1] Avec une petite quantité de terpinol obtenue par l'action de la potasse alcoolique sur le dichlorhydrate de térébenthène, le point d'ébullition n'a monté qu'à 210°.

» L'analyse de la partie bouillant à 215°-220° a d'abord été faite :

	Trouvé.	Calculé pour $(C^{20}H^{16})H^2O^2$
C..........	77,35	77,92
H..........	11,96	11,68
O..........	10,69	10,40
	100,00	100,00

» La densité de vapeur prise dans la vapeur de diphénylamine par le procédé de Meyer a été trouvée : $D = 3,51$. Cette densité conduisant à un équivalent de 101, il y avait donc eu décomposition partielle du produit à 290°, température de l'expérience.

» Mais en répétant l'opération à 235° seulement dans un bain de paraffine, j'ai obtenu pour densité 5,11.

$$(P = 0,1719, \quad t = 13°,5, \quad H = 753, \quad V = 28^{cc}.)$$

» Densité de valeur calculée pour $C^{20}H^{16}, H^2O^2 = 5,33$.

» La portion du terpinol bouillant à 215°-220° est donc un monohydrate de térébenthène. Elle a la composition et le même point d'ébullition que le monohydrate que Deville a obtenu en distillant la partie liquide qui refuse de cristalliser dans la préparation de la terpine au moyen de l'essence de térébenthine et de l'alcool nitrique. Il passe d'abord de l'essence non attaquée, puis, vers 220°, une huile à laquelle il a trouvé pour composition :

C....................................	76,4
H....................................	11,6
O....................................	12,0
	100,0

» C'est un monohydrate souillé d'un peu d'eau.

» Il en résulte que, si l'emploi du terpinol venait à se généraliser, on pourrait l'obtenir indifféremment, soit avec la terpine, soit avec les résidus de préparation de cette dernière.

» Quant au produit bouillant à 180°-181°, l'analyse m'a donné :

C....................................	81,99
H....................................	12,04
O....................................	5,97
	100,00

et pour le produit bouillant à 185° :

C......................................	80,66
H......................................	11,89

» C'est à peu près la composition trouvée par Wiggers et List et la moyenne des chiffres d'Oppenheim. Or, si cette composition centésimale répond bien à la formule de ces auteurs $(C^{20}H^{16})^2H^2O^2$, elle n'est pas confirmée par la densité de vapeur; en effet, en prenant celle-ci à 225° dans un bain de paraffine, j'ai trouvé 5,17.

$(P = 0,131, \quad t = 11°, \quad H = 750, \quad V = 21^{cc},2.)$

» La formule $(C^{20}H^{16})^2H^2O^2$ exigerait D. = 10,04. Mais, comme en dédoublant la formule on n'aurait qu'une demi-molécule d'eau $(C^{20}H^{16}, HO)$, on est amené à cette conclusion que ce corps n'est qu'un mélange d'un carbure $C^{20}H^{16}$ avec le monohydrate $C^{20}H^{16}, H^2O^2$. Du reste ([1]), M. G. Bouchardat a obtenu un carbure de cette composition par la distillation fractionnée d'une grande masse de terpinol qui avait été préparé en traitant par la potasse alcoolique le dichlorhydrate de térébenthène. Ce carbure, qui bout vers 175°, n'avait pu cependant être obtenu tout à fait pur : il contenait encore $\frac{1}{4}$ à $\frac{1}{5}$ de molécule d'eau.

» Comme conclusion de ce travail et de cette discussion, il ressort donc que la formule du terpinol $(C^{20}H^{16})^2H^2O^2$ doit être rejetée; que le vrai terpinol, qui bout à 215°-220°, est un monohydrate de térébenthène, $(C^{20}H^{16})H^2O^2$, et que le produit qu'on obtient, soit par l'action des acides étendus sur le terpinol, soit par l'action de la potasse alcoolique sur le dichlorhydrate de térébenthène, n'est qu'un mélange d'un carbure $C^{20}H^{16}$ et de ce monohydrate. Ces conclusions font par là même tomber les hypothèses fondées sur l'ancienne formule, celle notamment qui fait considérer le terpinol comme un éther de monohydrate de térébenthène. »

([1]) Communication verbale.

(Extrait du *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 1er mai 1885.)

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.
15859 Paris. — Quai des Grands-Augustins, 55.

Alcaloïdes produits par l'action de l'ammoniaque sur le glucose;

PAR M. CH. TANRET.

« 1. Ayant observé qu'un contact prolongé de nombreuses huiles essentielles avec l'ammoniaque donne lieu à une formation très nette d'alcaloïdes, il m'a paru intéressant de rechercher si d'autres corps à fonction alcoolique, comme quelques-unes d'entre elles, ne produiraient pas la même réaction. C'est ainsi que, le glucose m'ayant donné de remarquables résultats, j'ai été amené à reprendre, mais à un autre point de vue, comme on le voit, l'étude de l'action de l'ammoniaque sur le sucre, que MM. P. Thenard, Schützenberger et Dusart avaient faite autrefois. J'ai vu que non seulement l'ammoniaque, mais aussi les ammoniaques composées, éthylamine, méthylamine, etc., chauffées avec le glucose, produisent des alcaloïdes. Quand j'aurai dit que cette réaction se manifeste également, quoique à un moindre degré, avec les sels d'ammoniaques à acide organique, tartrate, acétate, etc., on verra que ce mode de production d'alcaloïdes artificiels est peut-être de nature à jeter quelque jour sur la formation encore si peu connue des alcaloïdes dans les végétaux, ainsi que des alcaloïdes de la putréfaction.

» Dans cette Note je ne m'occuperai que de l'étude de deux des alcaloïdes obtenus par l'action de l'ammoniaque sur le glucose.

» 2. *Préparation.* — On chauffe pendant trente à quarante heures à 100°, en tubes scellés, un mélange de 60 parties de glucose et 100 parties d'ammoniaque pure à 25°. Le sirop noirâtre qui provient de cette opération renferme avec du carbonate d'ammoniaque, observé par M. P. Thenard, ce corps azoté qui, pour quelques-unes de ses réactions, a pu être comparé à une substance albuminoïde. Mais il contient encore, outre de l'ammo-

niaque libre, de l'acide formique dans la proportion de 5 à 6 pour 100 du glucose employé, et enfin jusqu'à 1,5 d'alcaloïdes. Pour obtenir ces derniers, on agite ce sirop avec du chloroforme, puis celui-ci avec de l'acide sulfurique au $\frac{1}{10}$, jusqu'à ce que la réaction du liquide aqueux soit très franchement acide. On a alors à l'état de sulfates de l'ammoniaque et une petite quantité d'alcaloïdes très basiques qu'on peut obtenir en les mettant en liberté par la soude et reprenant par le chloroforme ou l'éther.

» Quant au chloroforme qui, malgré son agitation avec un excès d'acide, conserve une réaction légèrement alcaline, on le dessèche, puis on le distille au bain-marie; le résidu est formé d'un mélange d'environ $\frac{1}{3}$ d'alcaloïdes solides et $\frac{2}{3}$ d'alcaloïdes liquides. Pour séparer ces derniers, on peut, soit distiller le résidu avec de l'eau dont la vapeur les entraîne, soit, ce qui est moins long et donne sans altération les mêmes produits, distiller à feu nu jusqu'à 175°-180°. Après plusieurs distillations fractionnées, on obtient un liquide qui, bien desséché, bout de 136° à 160°. Il est constitué par deux alcaloïdes nouveaux que, d'après leur origine, j'appellerai *glucosines*.

» 3. *Composition.* — La partie qui bout à 136°, et qui sera l'*α-glucosine*, a pour formule $C^{12}H^8Az^2$.

	Trouvé		
	I.	II.	Calculé pour $C^{12}H^8Az^2$.
C.......	66,60	66,45	66,66
H.......	7,10	7,21	7,40
Az......	26	25	25,92

J'ai trouvé pour densité de vapeur 3,81; le calcul, pour la formule $C^{12}H^8Az^2$, exige 3,89.

» L'alcaloïde qui bout à 160°, *β-glucosine*, a pour formule $C^{14}H^{10}Az^2$. La partie recueillie à 155°-160° a été analysée.

	Trouvé		
	I.	II.	Calculé pour $C^{14}H^{10}Az^2$.
C.......	69,27	69	68,86
H.......	7,39	7,50	8,19
Az......	22,70	»	22,95

» Densité de vapeur trouvée à 212° : 3,87; calculée, 4,22.

» 4. *Propriétés.* — Les *glucosines* sont des liquides volatils très fluides, incolores, très refringents, à odeur vive et particulière, sans action sur la lumière polarisée. α-glucosine a pour densité, à 0°, 1,038 et bout à 136°; β-glucosine, qui bout à 160°, a pour densité, à 0°, 1,012.

» 5. *Réactions.* — Les propriétés chimiques des glucosines paraissent être les mêmes. En solution acide, elles précipitent par les réactifs des alcaloïdes, iodure double de mercure et potassium, iodure ioduré, tannin, eau bromée, etc. Leur réaction n'est que légèrement alcaline, et, comme d'autres bases faibles, la caféine, la narcotine, etc., les glucosines sont enlevées par le chloroforme à leurs solutions acides. Elles ne précipitent aucun oxyde métallique; mais elles semblent cependant déplacer l'oxyde de cuivre et les oxydes de fer, car elles bleuissent, comme l'éthylamine, la solution de $CuOSO^3$, jaunissent celle de $FeOSO^3$ et brunissent celle de Fe^2Cl^3. Avec le sublimé, elles donnent un précipité peu soluble à froid, mais qui se dépose en belles aiguilles de sa solution bouillante. Les glucosines réduisent lentement le ferricyanure de potassium.

» Avec l'acide chlorhydrique, elles donnent les chlorhydrates cristallisés $C^{12}H^8Az^2HCl$ et $C^{14}H^{10}Az^2HCl$. Pour les obtenir, on dirige dans ces alcaloïdes de l'acide gazeux et sec. Ces sels sont extrêmement hygrométriques.

» Avec le chlorure d'or, elles donnent des précipités jaune-serin qui correspondent aux formules $C^{12}H^8Az^2AuCl^3$ et $C^{14}H^{10}Az^2AuCl^3$, avec un léger excès d'or et une diminution de carbone, différence que j'attribue à la facile altérabilité de ces chlorures doubles.

» Avec le chlorure de platine, leur solution acidulée de HCl donne à froid, et seulement au bout d'un temps assez long, un mélange de sels diversement colorés et qui n'ont pu être séparés. A chaud, la précipitation est plus rapide et il semble se former un chloroplatinite, comme pour les bases pyridiques. Cependant j'ai observé dans leur composition une telle anomalie que je me propose de revenir spécialement sur ce sujet.

» Les glycosines se combinent avec l'éther iodhydrique très rapidement à chaud. Il se forme alors une masse noirâtre, incristallisable, et qui, décomposée par la potasse, donne un alcaloïde très basique, si altérable qu'il ne m'a pas été possible de l'étudier. A froid, la combinaison se fait à équivalents égaux, mais plus lentement, et il se dépose des cristaux nacrés, légèrement souillés de l'autre matière noirâtre plus riche en iode :

	Pour la glucosine α.
Iode trouvé	49,62
» calculé	48,10

» Les glucosines chauffées à 100° en tubes scellés avec de l'acide chlorhydrique ou une solution de potasse n'ont pas donné d'ammoniaque.

Traitées par l'hypobromite de soude, elles ne dégagent pas d'azote. Ce ne sont donc pas des amides, comme pourrait le faire supposer leur réaction faiblement alcaline.

» L'acide nitreux ne paraît pas agir sur les glucosines. L'acide chromique et l'oxyde de mercure sont sans action sur les glucosines. En solution sulfurique, le permanganate de potasse dégage CO^2, et il reste dans la liqueur du sulfate d'ammoniaque.

» Avec l'acide azotique, la réaction est extrêmement violente. Il se dégage, avec des torrents de vapeurs nitreuses, de l'acide carbonique et de l'acide cyanhydrique. Il reste comme résidu de l'acide oxalique.

» Avec le sodium les glucosines se colorent fortement, mais sans dégagement gazeux. La masse paraît se résinifier, mais sans que j'aie pu en retirer un corps défini. »

(22 juin 1885.)

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.
15861 Paris. — Quai des Grands-Augustins, 55.

Sur quelques principes immédiats de l'écorce d'orange amère;

PAR M. TANRET.

« Certains glucosides très solubles dans l'eau et l'alcool, mais insolubles dans l'éther ou le chloroforme et non précipitables par le tannin, ne peuvent guère être préparés qu'en saturant leur solution de sels neutres qui les précipitent. Il en est aussi qui, insolubles dans l'eau, ne s'y dissolvent qu'à la faveur d'autres; ceux-ci, qui les accompagnent dans le végétal, sont ainsi leurs dissolvants naturels. Ces propriétés, que j'ai déjà signalées à propos de la vincétoxine [1], m'ont permis de retirer de l'écorce d'orange amère plusieurs corps, dont l'exposition fait le sujet de cette Note.

» *Préparation.* — On épuise les écorces par l'alcool à 60° et l'on distille, puis le résidu est agité avec du chloroforme. Après séparation des deux liquides, on distille à siccité la liqueur chloroformique et l'on reprend l'extrait par de l'alcool froid, qui en sépare une poudre cristalline (*a*). Cet alcool est évaporé à son tour avec du tannin; le tannate ainsi formé, après avoir été lavé avec du chloroforme, est dissous dans l'alcool, puis décomposé par la chaux. La solution, traitée par le noir et distillée, laisse un produit résineux (*b*).

» D'autre part, si l'on abandonne à elle-même la liqueur primitive qui a été agitée avec le chloroforme, il s'y développe une cristallisation plus ou moins abondante, mais qui, généralement au bout de quelques jours, envahit toute la masse, surtout si l'on a eu soin d'y semer quelques cristaux obtenus dans une opération précédente. Après avoir encore attendu quelque temps, on exprime ce magma, dont on sépare un gâteau de cristaux microscopiques jaunâtres (*c*). La liqueur qui les imprégnait est alors déféquée à l'acétate de plomb, et l'excès de plomb précipité par l'acide sulfurique; puis, après neutralisation, on la sature à l'ébullition de sulfate de soude. Il vient alors surnager une couche poisseuse, que l'on dessèche et épuise à froid par l'alcool absolu. La

[1] *Comptes rendus*, t. C, p. 277.

T.

solution alcoolique distillée donne un produit jaunâtre (*d*), puis le résidu insoluble dans l'alcool est repris par l'eau, qui en sépare une poudre blanche insoluble (*e*).

» (*a*). C'est un acide faible, qui se présente en fins cristaux en fer de lance, blancs, insipides, non volatils, insolubles dans l'eau et l'éther, peu solubles dans l'alcool froid, plus dans l'alcool bouillant (100p) et le chloroforme (60p). Il donne, avec les alcalis, des sels solubles incristallisables, décomposables par CO^2. Il ne se combine pas à l'ammoniaque. Sa composition répond à la formule $C^{54}H^{28}O^{15}$ qui exige $C = 65,35$ et $H = 6,93$. Trouvé : $C = 64,84$ et $H = 7,51$. Le sel de chaux $C^{54}H^{27}CaO^{15}$ exige 4,72 Ca pour 100. Trouvé : 4,48.

» Rendement : environ 0,50 pour 1000.

» (*b*). Corps incristallisable, se ramollissant vers 12°, d'une amertume extrême. Presque insoluble dans l'eau froide, il se dissout bien dans l'eau bouillante, qui le laisse déposer en gouttelettes par refroidissement. Il est soluble dans l'éther, et, en toutes proportions, dans l'alcool et le chloroforme. Son pouvoir rotatoire $a_D = -28°$. Chauffé avec les acides, il ne donne pas de glucose. L'acide sulfurique étendu de son poids d'eau le dissout en se colorant fortement en jaune, ce qui semble le rapprocher du groupe des produits de dédoublement de l'hespéridine, qui présentent cette réaction à des degrés différents. L'analyse m'a donné $C = 61,14$ et $H = 6,57$, alors que l'acide hespérétique contient $C = 61,85$ et $H = 6,57$.

» Rendement : environ 1 pour 1000.

» (*c*). Ce glucoside, que j'appellerai *isohespéridine*, a la composition centésimale de l'hespéridine $C^{44}H^{26}O^{24}$ quand il a été desséché à 100°.

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé.
C	54,80	55,15	54,97
H	5,55	5,80	5,39
O	39,65	39,05	39,64
	100,00	100,00	100,00

L'isohespéridine est hydratée, sa composition correspond à la formule $C^{44}H^{26}O^{24}, 5H^2O^2$. Eau calculé : 15,73 pour 100. Trouvé : 16.

» L'isohespéridine cristallise en aiguilles microscopiques, à saveur amère, et qu'il est difficile d'obtenir complétement blanches, même après des cristallisations répétées. Ses réactions sont celles de l'hespéridine, dont elle diffère cependant par des propriétés bien tranchées. Toutes les deux sont à peine solubles dans l'eau froide (moins de 1 pour 1000), mais l'isohespéridine se dissout dans moitié de son poids d'eau bouillante, 9p d'alcool à 90° ou d'éther acétique à froid, et son poids seulement de ces liquides bouillants, tandis que, d'après mes déterminations, l'hespéridine est soluble dans 78p eau bouillante, 200p alcool froid, 55p alcool bouillant, 150p éther acétique bouillant. Ces deux isomères m'ont présenté le même pouvoir rotatoire, $a_D = -89°$.

» Rendement : de 4 à 30 pour 1000.

» (*d*). L'*aurantiamarine* est ce glucoside auquel l'écorce d'orange amère doit surtout son amertume. Elle est soluble en toutes proportions dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther et le chloroforme. Comme l'isohespéridine et l'hespéridine, elle est précipitée de ses solutions aqueuses, quand on les sature à chaud de sulfates de soude ou de magnésie, de chlorure de sodium, etc. Elle présente les mêmes réactions colorées, a une composition voisine, peut-être même identique. L'analyse m'a donné en effet :

$C = 53,04 - 53,48$ et $H = 6,36 - 6,16$ (déduction faite du résidu salin qu'elle laisse à l'incinération et qui s'élève de 0,6 à 1 pour 100). Elle est également lévogyre :

$$a_D = -60^\circ.$$

» Ce glucoside est le dissolvant naturel de l'hespéridine et de la résine amère soluble dans le chloroforme. Par exemple, 5p d'aurantiamarine dans 20p d'eau dissolvent à chaud 1p d'hespéridine, et la solution ne cristallise pas en refroidissant. Cette propriété ne se retrouve plus dans ses solutions alcooliques qu'en raison inverse de la concentration de l'alcool.

» Rendement : de 15 à 25 pour 1000.

» (e). La poudre blanche insoluble n'est autre que de l'hespéridine ; une cristallisation dans l'alcool bouillant donne de magnifiques aiguilles, blanches et soyeuses. Sa composition et ses propriétés répondent à celles qui ont été assignées à ce glucoside par les travaux les plus récents.

» Rendement : de 0 à 6 pour 1000. »

(1er mars 1886.)

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.
11821 Paris. — Quai des Augustins, 55.

Sur les sucres de l'hespéridine et de l'isohespéridine.
Nouvelles formules de l'hespéridine et de l'isohespéridine;

PAR M. CH. TANRET.

« I. Parmi les principes immédiats nouveaux que j'ai retirés de l'écorce d'orange amère, il en est un cristallisé, qui a la composition de l'hespéridine, plus 5 molécules d'eau qu'il perd à 100°. Ses propriétés physiques diffèrent de celles de l'hespéridine, mais ses réactions colorées sont les mêmes. J'ai appelé ce glucoside *isohespéridine* (1).

» Depuis, j'ai entrepris d'isoler la matière sucrée qui se produit par le dédoublement de l'isohespéridine et de l'hespéridine sous l'influence des acides étendus. Or, de cette étude, il résulte que si la formule attribuée jusqu'ici à l'hespéridine (et par conséquent aussi à l'isohespéridine) correspond bien à leur composition centésimale, par contre, elle se trouve en désaccord avec la nature et le poids de leurs produits de dédoublement. Cette formule doit donc être modifiée : c'est l'objet de cette Note.

Les auteurs qui se sont occupés de l'hespéridine ont constaté son dédoublement en hespérétine, insoluble dans l'eau, et en un sucre qui serait, pour les uns, en $C^{12}H^{14}O^{12}$, identique avec l'isodulcite, pour les autres, un glucose $C^{12}H^{12}O^{12}$. C'est dans cette dernière hypothèse que la formule de l'hespéridine a été établie d'après l'équation :

$$\underbrace{C^{44}H^{26}O^{24}}_{\text{Hespéridine.}} = \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}} + \underbrace{C^{32}H^{14}O^{12}}_{\text{Hespérétine.}}$$

» Comme on le voit, le dédoublement se ferait sans fixation d'eau.

(1) *Comptes rendus*, t. CII, p. 518 et 650; 1er mars 1886. — *Bulletin de la Société Chimique*, t. XLVI, p. 69 et 500.

T.

» II. C'est pour vérifier la nature de cette matière sucrée que je me suis appliqué à l'obtenir à l'état de pureté, aussi bien en traitant de l'hespéridine que de l'isohespéridine. J'ai vu alors que le suere formé est un mélange de glucose et d'isodulcite, dans la proportion de 2 parties du premier pour 1 partie de la seconde.

» L'isodulcite a des propriétés si tranchées et cristallise si nettement que sa nature a été vite reconnue. Les recherches antérieures qui ont signalé ce sucre sont donc vérifiées. Quant au glucose, j'ai réussi également à l'obtenir cristallisé, de sorte que, par la forme de ses eristaux, son eau de cristallisation, son pouvoir rotatoire et sa fermentation sous l'influence de la levure de bière, j'ai pu vérifier son identité avec le sucre de raisin. J'y tenais d'autant plus que, selon quelques auteurs, les glucoses de dédoublement des glucosides pourraient bien n'être que des isomères.

» Pour obtenir ces sucres, le glucose particulièrement, on fait bouillir l'isohespéridine dans de l'eau contenant 2 pour 100 d'acide sulfurique, tant que le dépôt jaunâtre qui se forme ne paraît plus augmenter. Après refroidissement, on sépare la liqueur du dépôt, on la lave à l'éther, puis on la neutralise avec du carbonate de baryte. On la met alors évaporer au bain-marie. Quand elle est suffisamment concentrée, on la soumet à un traitement au noir. La solution sucrée, incolore, est ensuite remise à évaporer à consistance sirupeuse. Au bout de peu de temps, elle laisse déposer de magnifiques cristaux transparents d'isodulcite qu'on enlève au fur et à mesure, puis le sirop cristallise en choux-fleurs. On a alors le glucose, mais mêlé à de l'autre sucre. Pour les séparer l'un de l'autre, il n'y a plus qu'à mettre à profit la grande solubilité de l'isodulcite dans l'alcool absolu.

» Une opération portant sur 28^{gr} de ces sucres ainsi obtenus m'a donné 8^{gr} d'isodulcite.

» Mais, quand il s'agit du dosage des sucres, ce procédé de préparation ne convient plus. L'isohespéridine donne, en effet, avant l'hespérétine, un produit de dédoublement intermédiaire, insoluble dans l'eau, mais capable de donner encore du sucre, et sur lequel l'eau acidulée n'a plus de prise. Il est nécessaire alors de la remplacer par l'alcool, de concentration suffisante, pour pouvoir maintenir constamment en solution tous les produits de dédoublement. L'ébullition doit durer de huit à dix heures pour que le dédoublement soit complet. On additionne alors la liqueur du tiers de son poids d'eau, on chasse l'aleool, puis, après refroidissement, on agite avee de l'éther qui enlève une petite quantité d'hespérétine. On neutralise alors avec du carbonate de baryte et, après filtration, on met à évaporer.

Les sucres ainsi obtenus sont toujours impurs et souillés de dérivés solubles d'hespérétine, comme l'atteste la couleur rouge pourpre qu'ils donnent avec le perchlorure de fer; aussi le glucose refuse-t-il le plus souvent de cristalliser. De plus, la masse sucrée contient des quantités variables d'isodulcisulfate de baryte, formé par l'action de l'acide sulfurique sur l'isodulcite en solution alcoolique. Ce sel est assez abondant quelquefois pour que sa décomposition s'opère même au-dessous de 100° pendant la dessiccation des sucres, qui charbonnent alors par la mise en liberté de la moitié de l'acide sulfurique du sel [1].

» L'hespéridine et l'isohespéridine m'ont donné, dans les nombreux dédoublements que j'en ai faits, des quantités de sucre total allant de 50 à 55 pour 100 du poids de glucoside employé (l'isohespéridine calculée anhydre).

» III. L'hespérétine, produit de dédoublement insoluble dans l'eau, a été étudiée par MM. Hoffmann, Tiemann et Will, qui lui ont assigné la formule $C^{32}H^{14}O^{12}$.

» La quantité d'hespérétine, obtenue dans nos dosages, a varié de 50 à 55 pour 100 du glucoside anhydre. L'hespérétine de l'hespéridine fond à 223°, d'après Hoffmann. Un essai fait simultanément sur les hespérétines des deux glucosides les a montrés fondant avec décomposition à la même température, 222°.

» IV. Chaque fois que j'ai dédoublé l'hespéridine de l'isohespéridine, j'ai observé que le poids total du produit soluble dans l'eau et du produit insoluble était légèrement plus élevé que celui des glucosides mis en expérience. Leur dédoublement se fait donc avec fixation d'eau.

» V. Le dédoublement de l'hespéridine et de l'isohespéridine se faisant avec fixation d'eau et formation d'isodulcite et de glucose, leur formule $C^{44}O^{26}O^{24}$, admise jusqu'ici et reposant sur une équation reconnue inexacte, doit donc être modifiée. C'est pourquoi je propose de la remplacer par les suivantes : $C^{100}H^{60}O^{54}$ (hespéridine), $C^{100}H^{60}H^{54}, 5H^2O^2$ (isohespéridine), selon l'équation :

$$\underbrace{C^{100}H^{60}O^{54}}_{\text{Hespéridine.}} + \underbrace{3H^2O^2}_{\text{Eau.}} = \underbrace{(C^{32}H^{14}O^{12})^2}_{\text{Hespérétine.}} + \underbrace{(C^{12}H^{12}O^{12})^2}_{\text{Glucose.}} + \underbrace{C^{12}H^{14}O^{12}}_{\text{Isodulcite.}}.$$

[1] Cet isodulcisulfate a pu être préparé et analysé. Sa composition répond à la formule $C^{12}H^{14}O^{12}, 2BaO, 2S^2O^6$; il charbonne au-dessus de 70°.

» Cette nouvelle formule s'accorde, aussi bien que l'ancienne, avec la composition centésimale de l'hespéridine donnée par les analyses. En effet, elle exige :

C	54,94
H	5,49
O	39,57
	100,00

tandis que, pour celle de $C^{44}O^{26}O^{24}$, il faut :

C	54,97
H	5,39
O	39,64
	100,00

» La formule $C^{100}H^{60}O^{54}$ exige 55,31 d'hespérétine et 49,60 de sucres pour 100 (dont le tiers d'isodulcite). On a vu que j'ai obtenu de 50 à 55 pour 100 d'hespérétine, de 50 à 55 pour 100 de sucres, et que j'ai eu le rapport de 1 partie d'isodulcite pour 2 parties de glucose. Si donc on tient compte des raisons que j'ai exposées plus haut et qui expliquent le léger excès de sucres trouvé, ainsi que la diminution correspondante d'hespérétine, on verra que la nouvelle formule de l'hespéridine (et de l'isohespéridine anhydre) s'accorde aussi bien avec la composition centésimale de ces glucosides qu'avec l'équation de leur dédoublement par les acides étendus. »

(Extrait du *Bulletin de la Société Chimique;* 1888.)

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.
15858 Paris. — Quai des Grands-Augustins, 55.

Dérivés azotés du térébenthène;

PAR M. C. TANRET.

« On sait qu'un mélange d'acide nitrique étendu d'alcool et d'essence de térébenthine donne lieu, au bout d'un certain temps, à une production de terpine et d'hydrates liquides de térébenthène. Les eaux mères de cette préparation dégagent alors des vapeurs nitreuses quand on les chauffe, et de l'ammoniaque si on les traite par des agents réducteurs : on en a conclu à la présence de corps nitrés dont la nature et les réactions n'ont pas été autrement déterminées. C'est cet examen que j'ai entrepris et qui m'a donné plusieurs *dérivés azotés du térébenthène*, corps nouveaux que je me suis proposé d'étudier.

» Pour retirer de ces eaux mères le composé qui donne des vapeurs nitreuses par la chaleur, je les distille avec de l'eau après les avoir bien lavées et neutralisées. La vapeur d'eau entraîne l'essence non attaquée, mélangée de plus en plus aux hydrates dont le point d'ébullition est plus élevé; le corps cherché, moins volatil, s'accumule dans les dernières portions. C'est ce qu'indique le pouvoir rotatoire des parties distillées, qui est au début celui de l'essence de térébenthine, puis va en diminuant graduellement jusqu'à tomber à $[\alpha]_D = -11°$, soit moitié de celui que M. Berthelot a observé pour l'hydrate liquide $C^{20}H^{16},4HO$. Séparé de l'eau qu'il surnage, le liquide ainsi obtenu est incolore et neutre au tournesol. Chauffé pendant longtemps avec de la potasse alcoolique, il se décompose avec formation d'azotite de potasse. C'est donc un éther nitreux d'hydrates de térébenthène, plutôt qu'un corps nitré proprement dit, ou plus exactement un composé de l'ordre du nitréthane, mais moins stable. Ce qui me semble confirmer cette composition, c'est que j'ai obtenu un liquide analogue, en faisant absorber du bioxyde d'azote aux hydrates liquides ; je ferai observer,

en outre, que cet éther ne se forme qu'en minime proportion quand le mélange d'acide et d'essence de térébenthine n'est pas alcoolisé : alors, en effet, la production d'hydrates liquides est peu sensible, tandis que c'est surtout de la terpine qui se dépose. L'alcool, qui favorise la production de ces hydrates liquides, augmente par conséquent celle de cet éther.

» Chauffé peu au-dessus de 100°, cet éther s'acidifie déjà, mais ne commence à dégager des gaz que vers 130°, pour se décomposer très activement vers 155°, en donnant de l'azote, du bioxyde d'azote et de la vapeur d'eau. Ce facile dédoublement par la chaleur ne m'a pas permis, en essayant de le distiller sous pression réduite, d'abaisser son point d'ébullition au-dessous de son point de décomposition et, par conséquent, de l'isoler des hydrates qui l'accompagnent. A son plus grand état de concentration, il dégageait, par la chaleur, neuf fois son volume de gaz.

» Pour traiter le résidu liquide de la réaction, on l'agite avec une solution étendue de soude caustique, puis on traite cette dernière par un excès d'acide sulfurique et l'on agite avec du chloroforme. On distille celui-ci et, par des traitements successifs à l'eau bouillante, on retire de la masse goudronneuse qu'il a laissée des cristaux qu'on n'a plus qu'à purifier par plusieurs cristallisations dans l'alcool. J'ajouterai que le traitement direct des eaux mères, lavées et neutralisées, donne les mêmes produits.

» Ces cristaux appartiennent à deux isomères, dont la composition et les réactions sont les mêmes, mais qui présentent des différences dans leurs propriétés physiques, différences qui se poursuivent jusque dans leurs divers dérivés. A la rigueur, on pourrait les trier à la main; mais il est préférable de les traiter par un solvant convenable, l'éther par exemple, qui les dissout en proportions inégales. Recristallisé dans l'alcool, l'isomère que l'éther n'a pas dissous se présente sous forme de prismes à base rhomboïdale très aplatie, longs, fragiles et opaques, et celui qui y est le plus soluble, en prismes droits à base rectangle, assez volumineux et transparents. Le premier sera α, le second β. Tous ces cristaux sont anhydres. Leur composition peut être représentée par la formule $C^{20}H^{17}AzO^{4}$ ou un polymère.

	α			β		Calculé
	I.	II.	III.	I.	II.	pour $C^{20}H^{17}AzO^{4}$.
C........	65,36	65,24	»	65,90	»	65,57
H.........	9,67	9,47	»	9,54	»	9,29
Az........	»	»	7,96	»	8	7,65

» Ces composés ($C^{20}H^{17}AzO^4$) sont volatils, mais à peine au-dessous de 100°. Inodores à froid, ils émettent en se sublimant une odeur qui est faiblement camphrée. L'isomère α fond à 210° et bout à 283°, en se décomposant partiellement, comme l'isomère β qui bout à 274° et commence à fondre vers 100°, mais dont la fusion n'est complète qu'à 114°. Il semble ainsi que cet α soit formé lui-même de deux isomères, dédoublement que j'ai pu retrouver dans ses deux produits de réduction, isomères également, comme on le verra. L'isomère α se dissout dans 20 parties d'eau à 100° et 68 parties à 13°; 6 parties d'alcool à 90° et 30 parties d'éther. Comme l'autre isomère, il est extrêmement soluble dans le chloroforme. Il est dextrogyre : $[\alpha]_D = +69°$. La chaleur rend ses cristaux très électriques. L'isomère β se distingue par une solubilité plus grande : 2,5 parties d'alcool, 17 parties d'eau à 100° et 42 parties à 13°, 7 parties d'éther. Son pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = +18°,4$.

» Ces composés ($C^{20}H^{17}AzO^4$), bien purifiés, sont neutres au tournesol, mais leur fonction est nettement acide. L'acide sulfurique monohydraté ne les attaque pas à froid, pas plus que la potasse en solution concentrée à chaud; mais, fondus avec les alcalis caustiques, ils laissent un résidu de carbonate et de cyanure alcalins. La chaux sodée n'en dégage que 76 pour 100 d'azote à l'état d'ammoniaque.

Leur réaction caractéristique est la belle coloration violette qu'une trace de ces corps donne avec les sels de peroxyde de fer. J'ai pu isoler les sels ainsi formés en versant dans leur solution un excès de Fe^2Cl^3, saturant de NaCl, puis agitant avec du chloroforme qui par évaporation les abandonne sous forme d'une masse amorphe. Ces sels ainsi obtenus se dissolvent dans l'eau en la colorant en rouge brunâtre, qu'une trace d'acide minéral fait virer au violet. Ils ont pour composition

$$(C^{40}H^{34}Az^2O^8)^3(Fe^2O^3)^2.$$

	Calculé pour 100.	Trouvé pour 100.
Fer	8,54	8,6

» Le sel de chaux du corps α a pu être obtenu en versant, dans sa solution saturée, un excès de saccharate de chaux. Au bout de plusieurs jours, il se forme de fins cristaux, peu solubles dans l'eau, qui ont pour formule

$$(C^{20}H^{16}AzCaO^4)^2, 3H^2O^2.$$

	Calculé pour 100.	Dosé pour 100.
Eau	11,79	12,5

» Pour le sel desséché à 100° :

	Calculé pour 100.	Trouvé pour 100.
Ca..................	9,9	9,96

» Dans une prochaine Communication, je donnerai l'étude des dérivés oxygénés et hydrogénés de ces composés. »

(14 mars 1887.)

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES
12913 Paris. — Quai des Augustins, 55.

Action de l'hydrogène sur les dérivés azotés du térébenthène;

PAR M. C. TANRET.

« 1. Si l'on traite par l'hydrogène naissant, en liqueur acide, les dérivés azotés de l'essence de térébenthine ou *hydrazocamphènes* ($C^{20}H^{17}AzO^{4}$) précédemment décrits, ils perdent moitié de leur oxygène et se transforment en autant de bases douées de propriétés particulières. L'opération se fait en chauffant légèrement avec de la limaille de fer et de l'acide sulfurique étendu la solution aqueuse des hydrazocamphènes jusqu'à ce que la liqueur ne se colore plus en violet par les persels de fer. Après refroidissement, on l'agite avec du chloroforme, puis on distille ce dernier qui s'est emparé des produits de la réaction. Le résidu est alors repris par l'eau et mis à cristalliser.

» Les corps ainsi obtenus ont la même composition et les mêmes réactions, mais, comme leurs générateurs, des propriétés physiques différentes. D'après leur composition, je les appellerai *dihydrocamphines* et les distinguerai en isomères α, β et β′, correspondant ainsi aux hydrazocamphènes dont ils dérivent. Leur formule peut être représentée par $C^{40}H^{34}Az^{2}O^{4}$:

	α.	β.	β′.	Calculé pour $C^{40}H^{34}Az^{2}O^{4}$.
C	71,64	71,60	71,30	71,86
H	10,41	10,60	10,80	10,18
Az	8,40	»	»	8,39

» 2. *Propriétés physiques.* — Toutes ces dihydrocamphines sont volatiles, mais peu au-dessous de leur point de fusion. Elles [redacted] émet-

T.

tent, en se sublimant, une légère odeur camphrée. Elles sont également très solubles dans l'alcool, l'éther et le chloroforme.

» L'isomère α se présente en cristaux aplatis en fer de lance. Il fond à 190° et bout vers 300° en se décomposant peu à peu. Il est soluble dans 13 parties d'eau à 13°; l'eau bouillante le dissout abondamment. Son pouvoir rotatoire $a_D = + 50°$.

» Les isomères β et β' proviennent de la réduction de l'hydrazocamphène β, qui s'est ainsi dédoublé, comme on pouvait le prévoir d'après sa fusion graduelle (100°-114°). On les sépare en mettant à profit la grande différence de leurs solubilités dans l'eau.

» La dihydrocamphine β cristallise en tables rhomboïdales. Elle fond à 67° et bout vers 290°. Elle se dissout dans 10 parties d'eau à 13°. Sa solubilité dans l'eau est moindre à chaud qu'à froid; c'est ainsi que sa solution saturée se trouble à 45° et la laisse se séparer à l'état d'hydrate liquide. Son pouvoir rotatoire $a_D = + 27°$.

» L'isomère β' cristallise en fines aiguilles fusibles à 128°. Il est soluble dans 40 parties d'eau à 13° et 30 parties à 100°. Il est également dextrogyre : $a_D = + 8°$. Chauffé en excès avec de l'eau, il s'y liquéfie comme β, mais seulement à 80°.

» 3. *Propriétés chimiques.* — Les dihydrocamphines sont neutres au tournesol. Chauffées pendant longtemps en tube scellé avec de l'acide chlorhydrique fumant ou de la potasse caustique concentrée, elles ne produisent pas d'ammoniaque : ce ne sont donc pas des amides. Elles se combinent aux acides pour former des sels cristallisés bien définis, dont toutefois quelques-uns sont assez instables. En solution acide, elles précipitent par le tannin, l'iodure ioduré, l'iodhydrargyrate de potassium, etc. Ce sont donc des bases qu'on peut rapprocher des alcaloïdes, notamment de ceux dont la réaction est neutre, comme la caféine, la narcotine, l'ergotinine, etc.

» 4. *Sels.* — L'hydrazocamphène α étant celui qu'on obtient en plus grande proportion, je me suis plus spécialement occupé des sels de la base qui en dérive.

» Le sulfate de dihydrocamphine α-$C^{40}H^{34}Az^2O^4, S^2H^2O^8$ ne se forme qu'en solution très acide. L'eau le décompose complètement.

» Le chlorhydrate $C^{40}H^{34}Az^2O^4, 2HCl$ s'obtient par évaporation de la base dans l'acide fumant. Il est moins décomposable par l'eau, mais il s'effleurit à l'air en perdant lentement de l'acide.

» L'azotate $C^{40}H^{34}Az^2O^4, 2AzHO^6$ cristallise dans l'eau sans décomposition. I[redacted] à l'air que le chlorhydrate.

» Ces trois sels sont solubles dans le chloroforme ; mais, en présence d'une quantité d'eau convenable, ils lui cèdent leur base comme le font les sels correspondants de caféine.

» Le chloroplatinate $(C^{40}H^{34}Az^2O^4)^2\,3HCl, PtCl^2$ s'obtient en mélangeant des solutions concentrées du chlorhydrate de la base et de chlorure de platine.

	Calculé pour 100.	Trouvé pour 100.
Cl	12,60	12,88
Pt	14,28	14,12

» Le chloromercurate $C^{40}H^{34}Az^2O^4, 2HgCl$ se prépare en versant une solution de sublimé dans une de dihydrocamphine.

» 5. *Base mercurielle.* — L'étude de ce chloromercurate a présenté des résultats assez nouveaux. En effet, si l'on verse dans sa solution un grand excès de soude, il se précipite sous forme d'une poudre cristalline une base formée de dihydrocamphine et d'oxyde de mercure. La composition de ce corps, séché à 100°, correspond à la formule $C^{40}H^{34}Az^2O^4, 2HgO$, avec léger excès de HgO.

	Trouvé pour 100.	Calculé pour 100.
Hg	38,8	36,36

» Cette base mercurielle cristallise en fines aiguilles blanches, solubles dans 70 parties d'eau à 13° et 30 parties à 100°. Elle n'est pas volatile. Elle commence à se colorer vers 225° et fond en un liquide brun vers 260°. Son pouvoir rotatoire $a_D = +47°$. Le chloroforme et l'éther la dissolvent, mais au bout de quelques instants seulement la solution se trouble, puis dépose l'excès de HgO de la base.

» Cette base a une réaction alcaline. Elle forme avec quelques acides des sels cristallisés; tandis que d'autres, comme l'acide sulfurique, même très étendu, la décomposent immédiatement. Si on la sature avec de l'acide chlorhydrique, on obtient un sel qui a exactement la composition du chloromercurate de dihydrocamphine.

	Trouvé pour le chloromercurate α.	Trouvé pour le chlorhydrate de la base mercurielle.	Calculé pour $C^{40}H^{34}Az^2O^4Hg^2Cl^2$
Hg	33,01	32,84	33,05
Cl	11,55	11,48	11,73

» Le chloromercurate de dihydrocamphine n'est donc que le chlorhydrate d'une base mercurielle ou *hydrargyrine*. Je me propose de rechercher si cette assimilation peut être étendue à d'autres chloromercurates de bases organiques. »

(28 mars 1887.)

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.
12945 Paris. — Quai des Augustins, 55.

Produits d'oxydation des hydrazocamphènes;

Par M. C. TANRET.

« L'oxydation des hydrazocamphènes venant de me donner plusieurs composés nouveaux, je demande à l'Académie la permission de lui en présenter l'étude.

» *Action du permanganate de potasse.* — I. Si, dans une solution d'hydrazocamphène α, froide et acidulée de 1 pour 100 d'acide sulfurique, on verse avec précaution une solution titrée de permanganate de potasse, ce dernier est réduit à l'état de sulfate manganeux, et il se précipite un corps bleu jusqu'à ce que la liqueur cesse de se décolorer lors d'une nouvelle addition de permanganate. A ce moment, la quantité de sel employée correspond à 4éq d'oxygène mis en liberté pour 2éq d'hydrazocamphène, selon l'équation

$$\underbrace{2(C^{40}H^{34}Az^{2}O^{8})}_{\text{Hydrazocamphène.}} + O^{4} = C^{80}H^{64}Az^{4}O^{16} + 2H^{2}O^{2}.$$

» J'appellerai *azocamphène* le nouveau corps formé $C^{80}H^{64}Az^{4}O^{16}$.

» Pour le purifier, on le dissout dans l'éther, puis cette solution agitée successivement avec de la soude et de l'eau est évaporée à siccité. Le produit ainsi obtenu est amorphe et d'un beau bleu clair. Il fond à 153°. Il est insoluble dans l'eau et extrêmement soluble à froid dans l'éther, l'alcool et le chloroforme.

» Or, sa solution éthérée à parties égales, qui est d'un bleu intense, laisse déposer au bout de peu de temps une poudre blanche cristalline, que, par des lavages répétés à l'éther, on sépare de la liqueur mère. Celle-ci, concentrée à son tour, abandonne une nouvelle proportion de

poudre, et ainsi de suite jusqu'à ce que la plus grande partie du corps bleu primitif soit transformée en produit blanc.

» Ces fins cristaux blancs sont insolubles à froid dans l'alcool et l'éther, mais ils s'y dissolvent à chaud en donnant une solution bleue. Il suffit, du reste, de les porter à 80° pour qu'ils commencent à bleuir, et de les maintenir quelque temps à cette température pour qu'ils reprennent la solubilité à froid du corps bleu dans l'alcool et l'éther. Ils se dissolvent à froid dans leur poids de chloroforme et cette solution devient également bleue. Ils sont insolubles dans l'eau et fondent à 153°.

» L'azocamphène se présente donc sous deux modifications, et le passage de l'une à l'autre se fait à volonté. Cependant, bien que le corps blanc devienne bleu en entrant en dissolution, ce changement moléculaire n'est pas immédiat, mais progressif, de telle sorte qu'il peut être précipité de nouveau par l'éther de sa solution chloroformique concentrée, tant que sa transformation en bleu n'est pas complète. C'est même là le meilleur moyen de le purifier.

» Pour distinguer ces deux modifications, je propose d'appeler la bleue *cyanazocamphène* et la blanche *leukazocamphène*.

» 2. Comme il était à prévoir, ces deux isomères ont donné les mêmes résultats à l'analyse :

	Calculé pour $C^{80}H^{64}Az^{4}O^{16}$.	Trouvé pour le leukazocamphène.	Trouvé pour le cyanazocamphène.
C	65,93	65,96	65,80
H	8,79	9,11	8,95
Az	7,69	7,40	8
O	17,59	17,29	17,25
	100,00	100,00	100,00

» L'azocamphène dérivé de l'hydrazocamphène β est un corps bleu, poisseux, qu'il n'a pas été possible d'obtenir sous un autre état.

» 3. Les azocamphènes sont neutres au tournesol. Ils ne donnent pas avec $Fe^{2}Cl^{3}$ la coloration violette caractéristique des hydrazocamphènes.

» Peu au-dessus de leur point de fusion, ils se décomposent avec dégagement de vapeurs nitreuses.

» Ces corps sont relativement peu stables; sous l'influence des acides ou des acides faibles, de l'eau même, ils se décomposent avec facilité. Ainsi, si on les maintient un temps suffisant dans de l'eau à 100°, ils se dédoublent en hydrazocamphène et en un nouvel acide moins hydrogéné, qui s'est formé en fixant les éléments de l'eau. Ce dédoublement, qui assimile

les azocamphènes à des éthers des hydrazocamphènes, peut être représentée par l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{80}H^{64}Az^{4}O^{16}}_{\text{Azocamphène.}} + H^{2}O^{2} = \underbrace{C^{40}H^{34}Az^{2}O^{8}}_{\text{Hydrazocamphène.}} + C^{40}H^{32}Az^{2}O^{10}$$

» La quantité d'hydrazocamphène régénéré est théorique. Quant à l'acide $C^{40}H^{30}Az^{2}O^{10}$, sa formule a été établie d'après l'analyse de son sel d'argent :

	Calculé pour $C^{40}H^{30}Ag^{2}Az^{2}O^{10}$.	Trouvé.
C....................	40,59	40,51
H....................	5,06	5,32
Ag....................	36,48	36,63

» Cet acide est poisseux, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'éther et le chloroforme. Ses sels alcalins et terreux sont solubles dans l'eau. Le sel d'argent l'est peu, ce qui permet de l'obtenir par double décomposition.

» J'ajouterai que, lorsqu'on prolonge l'ébullition de l'azocamphène avec l'eau, cet acide insoluble disparaît en partie pour former, en s'hydratant encore, un nouvel acide soluble fixe, insoluble dans l'éther et à pouvoir rotatoire dextrogyre assez élevé. Mais, comme cet acide est amorphe et que ses sels qui le sont également sont tous solubles, sa formule n'a pu être établie avec quelque sûreté.

» Dans une prochaine Communication, je compte terminer l'action des autres oxydants sur les hydrazocamphènes. »

(5 mars 1888.)

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.
13995 Paris. — Quai des Grands-Augustins, 55.

Produits d'oxydation des hydrazocamphènes. Acide térébenthique;

Par M. C. TANRET.

« II. *Action de l'acide nitrique.* — 1. La réaction de l'acide nitrique concentré sur les hydrazocamphènes est très violente : aussi ne doit-on la commencer qu'avec de l'acide étendu de son poids d'eau. Le premier produit qui se forme est de l'azocamphène bleu, qui, s'oxydant à son tour, ne tarde pas à disparaître. Quand l'effervescence s'est modérée, on ajoute de l'acide concentré et l'on chauffe doucement, tant que le dégagement de vapeurs nitreuses est sensible; puis on distille et l'on fait cristalliser le résidu. Pour purifier les cristaux formés, on les dissout dans dix fois leur poids d'eau, on sature avec de la chaux les deux tiers de la solution et l'on y ajoute l'autre tiers. Il se forme alors, lentement à froid et rapidement si l'on chauffe, un précipité cristallin d'un sel acide de chaux qu'on décompose à chaud par l'acide chlorhydrique. En refroidissant, la liqueur dépose des cristaux qu'il ne reste plus qu'à faire recristalliser. Le rendement est d'environ 25 pour 100 d'hydrazocamphène employé.

» 2. Cet acide que, pour rappeler son origine, j'appellerai *térébenthique*, répond à la formule $C^{16}H^{12}O^{10}$.

	Calculé pour $C^{16}H^{12}O^{10}$.	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Trouvé. III.
C.............	51,06	50,85	50,72	51,10
H.............	6,38	6,50	6,73	6,60
O.............	42,56	42,75	42,55	42,30
	100,00	100,00	100,00	100,00

» 3. L'acide térébenthique cristallise en petits prismes rhomboïdaux anhydres, solubles dans 8,2 parties d'eau à 14° et 23 parties d'éther. Il est très soluble dans l'alcool, mais insoluble dans le chloroforme. Il est sans action sur la lumière polarisée.

» 4. Soumis à l'action de la chaleur, l'acide térébenthique fond à 164°; puis, à une température plus élevée, il perd de l'eau et, se décomposant partiellement, mais d'autant moins qu'on opère sur de plus faibles quantités, distille à l'état d'anhydride soluble dans le chloroforme. Cet anhydride sirupeux régénère en présence de l'eau l'acide primitif.

» Fondu avec de la potasse, l'acide térébenthique ne se décompose qu'au-dessus de 240° avec dégagement d'hydrogène et formation d'acide acétique accompagné, selon le temps de chauffe, d'acides formique ou oxalique.

» 5. *Sels.* — L'acide térébenthique est bibasique. Ses sels alcalins et terreux neutres sont solubles et incristallisables; ils répondent à la formule $C^{16}H^{10}M^{2}O^{10}$.

» Le sel acide d'ammoniaque $C^{16}H^{12}O^{10}(AzH^{3})$ cristallise en fines aiguilles solubles dans 8 parties d'eau. AzH^{3} calculé : 8,29; trouvé : 8,12.

» Le sel acide de chaux $(C^{16}H^{10}Ca^{2}O^{10})^{2}C^{16}H^{12}O^{10}$, préparé comme il a été dit plus haut, se présente sous forme de cristaux microscopiques à peine solubles dans l'eau. Ca calculé : 12,5; trouvé : 12,75.

» En solution neutre, l'acide térébenthique précipite les sels d'argent, de cuivre, de plomb et de peroxyde de fer. Il ne précipite pas ceux de zinc, de cobalt, de nickel, de manganèse ni de mercure.

» Le sel d'argent $C^{16}H^{10}Ag^{2}O^{10}$ desséché à 100° est corné. Ag calculé : 53,73; trouvé : 53,67 et 53,2.

» Le sel de cuivre $C^{16}H^{10}Cu^{2}O^{10}$ est une poudre d'un beau bleu vert. Cu calculé : 25,45; trouvé : 25,78.

» Le sel neutre de zinc $C^{16}H^{10}Zn^{2}O^{10}$, obtenu par digestion de l'oxyde de zinc dans une solution d'acide, est soluble et incristallisable. Sa solution chauffée à 45° se décompose en sel acide soluble et en sel basique insoluble à chaud. Celui-ci est à son tour partiellement décomposé par l'eau froide et donne des solutions qui, lorsqu'elles sont concentrées, se coagulent vers 24° pour redevenir limpides en refroidissant.

» J'ajouterai que les hydrazocamphènes α et β donnent le même acide térébenthique.

» En même temps que l'acide térébenthique, il se forme par l'action de l'acide azotique sur ces hydrazocamphènes d'autres acides moins riches

en carbone, mais incristallisables et, partant, présentant moins d'intérêt. Je ne puis ici qu'en signaler la présence.

» III. *Action de l'acide sulfurique.* — Les hydrazocamphènes ne sont pas attaqués à froid par l'acide sulfurique monohydraté. Mais si on les chauffe avec le cinquième de leur poids d'acide, vers 220° la masse noircit, se boursoufle et dégage de l'azote et de l'acide sulfureux. Le résidu, repris par l'eau et agité avec du chloroforme, abandonne à ce dernier des dihydrocamphines $C^{40}H^{34}Az^{2}O^{4}$, c'est-à-dire les bases qu'on obtient par l'hydrogénation des hydrazocamphènes. Le rendement en dihydrocamphines est de 25 pour 100 de l'hydrazocamphène employé. L'oxydation brutale des hydrazocamphènes amène donc la dislocation de leur molécule et la formation du dérivé le plus stable.

» IV. *Action de la potasse fondante.* — Le même résultat est obtenu quand on fond les hydrazocamphènes avec la potasse. Tant que la masse ne noircit pas, ils ne sont pas attaqués; mais, à partir de ce moment, ils se transforment partiellement en dihydrocamphines, avec formation de carbonate et cyanure alcalins.

» V. *Action de l'acide chromique.* — L'acide chromique ne m'a donné, avec les hydrazocamphènes, qu'un produit résineux brun neutre, insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme. »

(12 mars 1888.)

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.
14017 Paris. — Quai des Grands-Augustins, 55.

Sur un nouveau principe immédiat de l'ergot de seigle, l'ergostérine;

PAR M. C. TANRET.

« I. L'ergot de seigle contient une substance cristallisée, que sa grande ressemblance avec la cholestérine a pu faire prendre pour cette dernière. Or, l'étude que je viens d'en faire montre que c'est bien un principe immédiat nouveau, qui diffère par sa composition de la cholestérine animale ou de ses isomères végétaux, mais s'en rapproche par l'ensemble de ses propriétés. C'est pour rappeler cette parenté que je l'appellerai *ergostérine*.

» II. *Préparation.* — On épuise le seigle ergoté par plusieurs fois son poids d'alcool; puis, après distillation, on lave à l'éther l'extrait obtenu. La liqueur éthérée, distillée à son tour, laisse comme résidu une masse huileuse remplie de fins cristaux. On essore à la trompe et au papier brouillard, puis on purifie les cristaux par plusieurs cristallisations, d'abord dans de l'alcool alcalin pour saponifier l'huile qui les souille, ensuite dans de l'alcool pur. Le rendement est d'environ 0,2 pour 1000.

» III. *Composition.* — Les cristaux d'ergostérine contiennent de l'eau de cristallisation qu'ils ne perdent complètement qu'à une température très élevée. Aussi, pour les déshydrater, est-il nécessaire de les dessécher à 110° ou, ce qui est préférable, de les fondre dans le vide. Leur composition peut être représentée par la formule

$$C^{52}H^{40}O^2, H^2O^2.$$

» D'autre part, les analyses du corps anhydre ont donné les résultats suivants :

	I.	II.	III.	Calculé pour $C^{52}H^{40}O^2$.	Cholestérine $C^{52}H^{44}O^2$.
C.......	84,60	85	84,64	84,78	83,9
H.......	11,06	11,20	11,25	10,86	11,9
O.......	4,34	3,80	4,11	4,36	4,2
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

» Pour le corps hydraté $C^{50}H^{40}O^2, H^2O^2$: eau calculée 4,68; trouvé 4,80.

» IV. *Propriétés physiques.* — L'ergostérine cristallise dans l'alcool en paillettes nacrées, et dans l'éther en fines aiguilles. Elle est tout à fait insoluble dans l'eau. Elle se dissout dans 32 parties d'alcool à 96° bouillant et 500 parties, froid; 38 parties d'éther bouillant et 80 parties, froid; 45 parties de chloroforme froid et quelques parties seulement de chloroforme chaud.

» L'ergostérine (¹) fond à 154° et bout dans le vide sous 2^cc de mercure à 185°.

» Elle est lévogyre. Son pouvoir rotatoire $\alpha_D = -114°$ ($P = 1^{gr}$, $V = 30^{cc}$,5 solut. chlorof. ; $\alpha = -7°,5$).

» La densité du corps fondu, prise selon le procédé appliqué par Méhu (²) à la recherche de la densité de la cholestérine, a été trouvée égale à 1,040.

» V. *Propriétés chimiques.* — L'ergostérine s'oxyde lentement à l'air, en se colorant et devenant odorante. Aux environs de 100°, cette altération est très rapide. Elle n'est pas attaquée par une solution alcaline concentrée et bouillante.

» Comme la cholestérine, dont M. Berthelot a établi la fonction alcoolique, l'ergostérine est un alcool monoatomique. C'est ce qui ressort, en effet, de l'analyse de ses éthers formique, acétique et butyrique, que j'ai pu obtenir cristallisés.

» *Éther acétique* : $C^{56}H^{42}O^4 = C^{52}H^{40}O^2 + C^4H^4O^4 - H^2O^2$. — Cet éther (préparé avec l'acide anhydre) cristallise de sa solution éthérée en paillettes nacrées, anhydres. Il est complètement insoluble dans l'eau et à peine soluble dans l'alcool froid. Il se

(¹) Les points de fusion de l'ergostérine et de ses éthers ont été pris avec l'appareil de Maquenne (*Bulletin de la Société chimique*, t. XLVIII, p. 771).

(²) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 4e série, t. XX, p. 175.

dissout dans 150 parties d'alcool à 95° bouillant; 27 parties d'éther froid et 16 parties, bouillant. Chauffé lentement, il commence à fondre à 169° en se décomposant; à 176°, la fusion est immédiate. Comme l'ergostérine, il est lévogyre : $\alpha_D = -80°$.

» Il a donné à l'analyse :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{54}H^{40}O^4$.	Calculé pour l'éther acétique de la cholestérine.
C..................	81,59	81,95	81,16
H..................	10,47	10,24	11,11
O..................	7,94	7,81	7,73
	100,00	100,00	100,00

» *Éther formique* : $C^{54}H^{40}O^4 = C^{52}H^{40}O^2 + C^2H^2O^4 - H^2O^2$. — L'évaporation de sa solution éthérée le donne également en paillettes. Il est soluble dans 26 parties d'éther froid et 11 parties d'éther bouillant. Il fond à 154°. Il a pour pouvoir rotatoire $\alpha_D = -93°,4$.

» Son analyse a donné :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{54}H^{40}O^4$.	Calculé pour l'éther de la cholestérine.
C..................	81,90	81,81	81
H..................	10,30	10,10	11
O..................	7,80	8,09	8
	100,00	100,00	100

» *Éther butyrique* $C^{60}H^{46}O^4 = C^{52}H^{40}O^2 + C^8H^8O^4 - H^2O^2$. — Cet éther cristallise difficilement dans l'éther, dans lequel il est extrêmement soluble. Il s'obtient en aiguilles, en précipitant sa solution éthérée par l'alcool. Il est inodore à froid. Il commence à fondre en se décomposant à 95°. Son pouvoir rotatoire $\alpha_D = -57°$.

» Son analyse a donné :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{60}H^{46}O^4$.	Calculé pour l'éther de la cholestérine.
C..................	82,40	82,21	81,5
H..................	10,80	10,50	11,3
O..................	6,80	7,29	7,2
	100,00	100,00	100,0

» VI. *Réactions*. — Traitée par l'acide azotique ou l'acide chlorhydrique et le perchlorure de fer, l'ergostérine donne les réactions colorées de la cholestérine. Mais celle qu'on obtient avec l'acide sulfurique et le chloroforme est absolument différente. Alors que l'acide concentré colore en

brun la cholestérine, en la dissolvant incomplètement, et que l'agitation du mélange avec le chloroforme fait passer la plus grande partie du produit coloré dans le chloroforme qui devient jaune orangé, puis vire à l'air au rouge et au violet, l'acide, au contraire, dissout complètement l'ergostérine, et le chloroforme, qui, agité avec le mélange, reste à peu près incolore, n'abandonne par évaporation qu'une trace violet si la quantité de matière employée a été notable. Cette réaction différencie donc nettement l'ergostérine de la cholestérine. »

(14 janvier 1889.)

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES,
14963 Paris. — Quai des Grands-Augustins, 55.

Sur deux sucres nouveaux retirés du québracho;

Par M. C. TANRET.

« L'écorce de québracho (*Aspidosperma quebracho*) vient de me donner deux sucres nouveaux, l'un directement, l'autre par dédoublement du premier.

» *Préparation.* — L'écorce de québracho, grossièrement pulvérisée, est mélangée à un lait de chaux et lixiviée avec de l'alcool à 50°. La liqueur distillée, puis réduite par évaporation à un demi-litre par kilogramme d'écorce, est neutralisée par l'acide acétique et traitée par l'extrait de Saturne. On filtre, puis on précipite le sucre par l'acétate de plomb ammoniacal. On décompose le précipité plombique, bien lavé, par l'acide sulfurique étendu et l'on concentre la liqueur en consistance sirupeuse. On la dissout alors dans de l'alcool à 90°, jusqu'à refus, puis on précipite par l'éther. Il se sépare une masse poisseuse qui est reprise par l'eau; on ramène la liqueur en sirop épais, qu'on place dans un endroit frais : au bout de quelques jours, il se remplit de fins cristaux. On essore ceux-ci à la trompe; après les avoir lavés avec le moins possible d'alcool faible, on les redissout dans l'eau, on décolore au charbon, puis on évapore à siccité. Il ne reste plus qu'à reprendre le résidu par l'alcool à 60° bouillant et à concentrer convenablement la solution, pour avoir le sucre cristallisé. On en obtient ainsi environ 1^{gr} par kilogramme d'écorce.

» J'appellerai *québrachite* ce sucre retiré directement du québracho.

» *Composition.* — On peut assigner à la québrachite la formule $C^{14}H^{14}O^{12}$, qui s'accorde avec sa composition centésimale, aussi bien qu'avec la somme de ses produits de dédoublement par l'acide iodhydrique.

» En effet, quand on chauffe la québrachite avec de l'acide iodhydrique, il se forme de l'iodure de méthyle, qu'on a caractérisé par son point d'ébul-

lition (43°,5), et une inosite nouvelle, lévogyre (comme on le verra plus loin), selon l'équation

$$C^{14}H^{14}O^{12} + HI = C^{12}H^{12}O^{12} + C^2H^3I.$$

» La québrachite est ainsi l'éther monométhylique d'une inosite particulière, analogue par conséquent aux pinites que M. Maquenne vient de faire connaître comme étant également des éthers monométhyliques d'inosite [1].

» *Propriétés physiques.* — La québrachite cristallise en prismes rhomboïdaux anhydres, de saveur très sucrée. Elle est très soluble dans l'eau (à 10° elle en exige 1,7 partie pour se dissoudre); elle est assez soluble dans l'alcool bouillant, même absolu, mais insoluble dans l'éther. Sa densité à 0° est de 1,54. La québrachite fond à 193°-194° (appareil de M. Maquenne); vers 210°, elle bout dans le vide de la trompe, en se sublimant en belles aiguilles; c'est donc un sucre volatil. Elle est lévogyre : $\alpha_{[D]} = -80°$. (Les pinites sont dextrogyres.)

» *Propriétés chimiques.* — La québrachite ne fermente pas sous l'influence de la levure de bière; elle est sans action sur la liqueur de Fehling. Elle réduit à chaud l'azotate d'argent ammoniacal. Les solutions alcalines et les acides étendus bouillants ne paraissent pas l'attaquer. Elle ne précipite pas par l'acétate basique de plomb, mais seulement par l'acétate ammoniacal quand elle n'est pas en solution par trop étendue. L'acide sulfurique monohydraté la dissout difficilement à froid, en se colorant très légèrement; à 100° la dissolution est plus rapide, en même temps que la coloration augmente; il s'est alors formé de l'acide québrachisulfurique. Les sels de chaux et de baryte de cet acide sont solubles et incristallisables; en les additionnant d'acétate basique de plomb, on obtient un sel insoluble qui, décomposé par l'acide sulfurique, donne l'acide québrachisulfurique libre. Cet acide est *lévogyre*.

» Chauffée avec de l'anhydride acétique, additionné d'un fragment de chlorure de zinc, la québracbite donne un éther cristallisé qui fond à 89°.

» Avec l'acide azotique monohydraté et l'acide sulfurique, elle donne une québrachite nitrique, insoluble dans l'eau, très instable, et qui se ramollit à la chaleur de la main. L'étude de ces éthers, acétique et nitrique, montrera à quelle classe d'alcools il faut rattacher le nouveau sucre. Ces éthers sont lévogyres.

---

[1] Analogue également à la dambonite de M. A. Girard.

» On a vu plus haut l'action de l'acide iodhydrique sur la québrachite. Quand on a recueilli l'iodure de méthyle, on distille la plus grande partie de l'acide qui bout à 127°, puis on verse sur le résidu un mélange d'alcool et d'éther qui précipite le sucre de dédoublement. Dans une opération portant sur 5gr de québrachite et 30gr d'acide (soit un grand excès), l'acide distillé présentait une odeur de benzine manifeste ; il avait donc commencé à réagir sur le deuxième sucre. M. Maquenne, en effet, a montré qu'à haute température l'action réductrice de l'acide iodhydrique sur l'inosite donne lieu à une formation de benzine.

» Chauffée avec de l'acide azotique, la québrachite présente les mêmes réactions que l'inosite : résidu se dissolvant dans l'eau avec dégagement de gaz, production de rhodizonates rouges de chaux et de baryte (réaction de Scherer), etc.

» *Inosite lévogyre.* — Lavé à l'alcool et traité par un peu de noir, puis recristallisé, le sucre de dédoublement de la québrachite se présente en fines aiguilles prismatiques très brillantes, qui s'effleurissent rapidement à l'air. Je l'appellerai *inosite lévogyre*, parce qu'il donne avec l'acide nitrique la réaction de l'inosite, qu'il en a exactement la composition, mais que de plus il est lévogyre, l'inosite ordinaire étant inactive. Ses cristaux contiennent aussi la même quantité d'eau de cristallisation que ceux de l'inosite $C^{12}H^{12}H^{12}, 2H^2O^2$.

» L'inosite lévogyre est soluble dans 2,3 parties d'eau à 12° (l'inosite l'est dans 10 parties), très peu soluble dans l'alcool même bouillant, et insoluble dans l'éther. Elle fond à 247° (l'inosite à 218°). Comme la québrachite, elle est volatile, mais à un moindre degré ; vers 250° elle bout dans le vide en se sublimant. Son pouvoir rotatoire $\alpha_{[D]} = -55°$.

» Cette inosite élève donc à trois le nombre des inosites connues jusqu'à ce jour. »

(9 décembre 1889.)

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.
15871 Paris. — Quai des Grands-Augustins, 55.

Sur une inosite nouvelle, la racémo-inosite;

PAR MM. MAQUENNE ET CH. TANRET.

« Nous avons établi récemment, chacun de notre côté [1], que, sous l'action de l'acide iodhydrique, la pinite et la québrachite se dédoublent en iodure de méthyle et inosites actives : la pinite donnant une inosite dextrogyre et la québrachite, une inosite lévogyre, dont nous avons fait connaître les principales propriétés. Or, en comparant celles-ci, et notamment leurs pouvoirs rotatoires, il nous est venu à l'idée que nous pourrions bien avoir affaire à des sucres qui auraient entre eux les mêmes relations que les acides tartriques droit et gauche; et c'est ainsi que nous avons été amenés à entreprendre en commun le travail que nous avons l'honneur de présenter à l'Académie.

» Nos recherches, répétées avec les mêmes instruments sur les deux inosites, ont donné les résultats suivants :

» 1° Elles ont un pouvoir rotatoire exactement égal, mais de sens contraire : $[\alpha_D] = +65°$ pour l'inosite dextrogyre, $[\alpha_D] = -65°$ pour l'inosite lévogyre, toutes deux prises à l'état anhydre, et $[\alpha_D] = \pm 55°$ pour les sucres hydratés, ce qui correspond sensiblement au chiffre calculé. Ces valeurs ont été obtenues avec des solutions au $\frac{1}{10}$ et au $\frac{1}{20}$ et nous nous sommes assurés qu'elles sont les mêmes, que la dissolution ait été faite à chaud ou à froid. Les inosites actives ne présentent donc pas le phénomène de la birotation, si fréquent chez les sucres.

» 2° Cette égalité de pouvoirs rotatoires en sens inverse se retrouve dans

[1] MAQUENNE, *Comptes rendus*, t. CIX, p. 812 et 968; C. TANRET, *Comptes rendus*, t. CIX, p. 908.

M. et T.

leurs éthers acétiques. C'est ainsi que nous avons trouvé, pour celui de l'inosite dextrogyre : $[\alpha_D] = +9°,75$, et pour celui de l'inosite lévogyre : $[\alpha_D] = -10°$.

» Ces deux éthers, également amorphes, se ramollissent à la chaleur de la main.

» 3° Elles se ramollissent sans se décomposer vers 210° et fondent en même temps à 247°.

» 4° Leurs éthers benzoïques, qui sont l'un et l'autre cristallisés en aiguilles brillantes, ont le même point de fusion : 252°. Ils n'ont pu, à cause de leur peu de solubilité, être examinés au polarimètre.

» 5° Toutes deux cristallisent dans l'eau avec 2 molécules d'eau. Cependant, l'inosite dextrogyre peut aussi cristalliser dans l'eau froide en cristaux anhydres, ce qui n'a pu être obtenu avec l'inosite lévogyre.

» 6° Les deux inosites actives cristallisées avec 2 molécules d'eau ont sensiblement la même solubilité : la dextrogyre se dissolvant à 14° dans 2,13 parties d'eau, et la lévogyre dans 2,3 parties d'eau à 12°. Celle des corps anhydres est identique et notablement plus élevée : nous avons trouvé, en effet, qu'ils sont solubles dans 1,5 partie d'eau à 11°.

» 7° Elles se comportent exactement de la même manière vis-à-vis des réactifs.

» 8° Cristallisées avec 2 molécules d'eau, elles se présentent sous la forme de prismes rhomboïdaux hémièdres.

» Ce parallélisme de propriétés physiques et chimiques était bien de nature à faire espérer un racémique. Nous avons été assez heureux pour l'obtenir.

» Si l'on dissout séparément 1 partie de chaque inosite active dans 4 parties d'eau et qu'on mêle les liqueurs, on ne tarde pas à voir une abondante cristallisation tapisser les parois du vase. C'est la racémo-inosite, autrement dit l'inosite inactive par compensation qui s'est formée. Ses propriétés physiques sont absolument différentes de celles de ses générateurs; ajoutons qu'elles le sont également de celles de l'inosite ordinaire. En effet, la racémo-inosite donne des solutions inactives sur la lumière polarisée; elle fond à 253°, sans se ramollir auparavant, par conséquent une trentaine de degrés plus haut que l'inosite ordinaire, et, contrairement à cette dernière, la racémo-inosite ne se dépose de ses solutions froides qu'en cristaux anhydres; sa solubilité est de dix à quinze fois moindre que celle des inosites actives, car elle ne se dissout que dans 22 parties d'eau à 15° et dans 26 parties à 11°. Elle donne, avec l'anhydride acétique, un

éther cristallisé, qui fond à 111°; et avec le chlorure de benzoïle, un éther benzoïque, cristallisé en aiguilles microscopiques et d'aspect cotonneux, qui fond à 217°. Enfin, la solution de la racémo-inosite additionnée de liqueur de Fehling ne verdit pas à chaud, ainsi qu'il arrive avec l'inosite ordinaire. Quant à sa composition, l'analyse a montré, ce qui était à prévoir, qu'elle est identique à celle des autres inosites.

» La racémo-inosite est donc bien une nouvelle espèce chimique, qui est à l'inosite dextrogyre et à l'inosite lévogyre ce que l'acide paratartrique ou racémique est à l'acide tartrique droit et à l'acide tartrique gauche; les dénominations que nous avons appliquées à ces sucres se trouvent donc justifiées. Dans ce cas, l'inosite ordinaire de la chair musculaire, des haricots verts, des feuilles de noyer, etc., deviendrait l'inosite inactive par nature, correspondant à l'acide tartrique inactif. C'est ce que nous nous proposons de vérifier en appliquant aux inosites les procédés qui ont si bien réussi à M. Jungfleisch, pour passer d'un acide tartrique à un autre, en même temps que nous compléterons l'étude des différentes inosites.

» Les résultats que nous venons d'exposer offrent ainsi le premier fait d'isomérie optique que l'on connaisse dans la série des sucres, isomérie dont M. Pasteur a découvert le premier exemple et qui n'a été signalée jusqu'ici que dans un petit nombre de corps. »

(13 janvier 1890.)

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.
15072 Paris. — Quai des Grands-Augustins, 55.

Sur la lévosine, nouveau principe immédiat des céréales;

PAR M. C. TANRET.

« Au cours de recherches entreprises l'été dernier sur la maturation du seigle, j'ai réussi à isoler un des hydrates de carbone que les comptes rendus d'analyses englobent sous le terme générique de dextrines. C'est un principe bien défini, que j'ai retrouvé dans l'orge et le blé. Il tourne à gauche le plan de polarisation, d'où le nom de *lévosine* que je propose de lui donner.

» *Préparation.* — Le seigle moulu est épuisé par de l'alcool à 50° et la colature additionnée ensuite de 2 volumes d'alcool à 94°, qui en précipite une assez grande quantité de gomme. Après décantation, on distille, et dans le résidu de la distillation on verse de l'eau de baryte, jusqu'à ce qu'une nouvelle affusion n'y détermine plus qu'un précipité qui se redissout immédiatement. A ce moment on filtre, et dans la liqueur ainsi déféquée on verse de nouveau un grand excès d'eau de baryte concentrée et chaude, jusqu'à formation d'un précipité stable. Quand la liqueur est refroidie, on recueille ce précipité, on le lave à l'eau de baryte froide, puis on le décompose par l'acide carbonique. On sépare à chaud le carbonate de baryte, et par évaporation on obtient la lévosine, mais contenant de 0,50 à 1 pour 100 de baryte. Pour la purifier, on la redissout dans le moins possible d'alcool à 60°, on y ajoute de l'acide sulfurique étendu en quantité strictement nécessaire, puis on la précipite par un excès d'alcool à 95°. Il n'y a plus qu'à la reprendre par l'eau, filtrer et évaporer.

» *Composition.* — La composition de la lévosine, desséchée à 110°, peut être représentée par les formules $C^{48}H^{40}O^{40}$ ou $(C^{12}H^{10}O^{10})^4$. Elle a donné, en effet, à l'analyse, les mêmes chiffres que l'amidon et la dextrine, et, d'autre part, l'application de la méthode de Raoult à la recherche de son poids moléculaire a conduit, pour ce dernier, au chiffre 652, alors que $(C^{12}H^{10}O^{10})^4$ vaut 648.

T.

» Le produit anhydre exposé à l'air reprend 11 pour 100 de son poids d'eau, ce qui donne pour la lévosine hydratée $(C^{12}H^{10}O^{10}, H^2O^2)^4$.

» *Propriétés physiques.* — La lévosine est un corps blanc, amorphe et à peu près insipide. Elle se dissout dans l'eau en toutes proportions. Très soluble dans l'alcool faible, elle ne l'est plus qu'à peine dans l'alcool à 95°. Elle se ramollit à 145°, mais ne fond nettement que vers 160°. Sa densité est de 1,62. Elle est lévogyre : $[\alpha_D] = -36°$, et son pouvoir rotatoire ne varie pas avec la durée de la dissolution, non plus que sous l'influence de la température.

» *Propriétés chimiques.* — La lévosine ne réduit pas la liqueur de Fehling et ne fermente pas avec la levure de bière. La diastase est aussi sans action sur elle. La lévosine s'hydrate sous l'influence des acides très étendus avec la même rapidité que le sucre de canne. Il a même suffi de la chauffer en tube scellé avec de l'eau distillée à 100°, pendant quatre-vingts heures, pour obtenir le même résultat. Son pouvoir rotatoire a alors augmenté d'un peu plus du double et il s'est formé une matière sucrée $([a_D] = -76°)$, d'où, en passant par le lévuloside de chaux, on a pu retirer du lévulose dans une proportion voisine des trois quarts, le reste du mélange sucré étant constitué par un glucose très faiblement dextrogyre.

» La lévosine n'est pas attaquée par les solutions alcalines, même bouillantes. Elle forme avec les bases des combinaisons dont quelques-unes ont été analysées.

» Le composé $C^{48}H^{30}Ba^4O^{40}$ se produit quand on verse dans de l'eau de baryte une solution de lévosine. Il est insoluble dans un excès d'eau de baryte, et l'eau pure le dissocie en un autre composé peu soluble à froid $C^{48}H^{38}Ba^2O^{40}$. Mais si dans une solution de lévosine contenant des sucres on verse de l'eau de baryte, le précipité se redissout tant que ceux-ci n'ont pas fixé une quantité déterminée de base, le glucose, par exemple, équivalent pour équivalent. C'est sur cette formation du composé insoluble de lévosine et de baryte que repose, on l'a vu, le mode de préparation de la lévosine qui, dans les céréales, se trouve toujours accompagnée d'assez grandes quantités de sucres.

» La chaux précipite aussi la lévosine, mais le composé $C^{48}H^{38}Ca^2O^{40}$ a été seul analysé. On l'obtient en dissolvant de la chaux dans une solution étendue de lévosine, jusqu'à commencement de trouble stable, puis en précipitant par l'alcool faible.

» La lévosine ne précipite ni l'acétate neutre ni l'acétate basique de plomb; mais en présence d'alcool elle donne avec ce dernier un précipité

qui a pour formule $C^{48}H^{48}Pb^{4}O^{40}$. Avec l'acétate de plomb ammoniacal, on obtient le composé insoluble $C^{48}H^{34}Pb^{8}O^{40}$.

» En même temps que polyglucoside, la lévosine est alcool polyatomique. En effet, chauffée avec de l'acide acétique anhydre et de l'acétate de soude bien sec, elle a donné un éther triacétique $[C^{12}H^{4}O^{4}(C^{4}H^{4}O^{4})^{3}]^{4}$, très difficilement saponifiable, mais d'où cependant la lévosine a pu être retirée inaltérée. Si l'on remplace l'acétate de soude par le chlorure de zinc, on obtient un éther tétracétique $[C^{12}H^{2}O^{2}(C^{4}H^{4}O^{4})^{4}]^{4}$.

» Dissoute à froid dans l'acide nitrique fumant, la lévosine a donné par précipitation par l'acide sulfurique un produit légèrement explosif, dont la composition répond à un mélange d'éthers di et trinitriques.

» La lévosine ne se colore pas par l'iode. Autre caractère négatif à noter, l'acide nitrique la change en acide oxalique sans formation intermédiaire d'acide mucique.

» La lévosine a été trouvée dans les grains du seigle, de l'orge et du blé. Les premiers en ont donné environ 3 pour 1000 le 25 juin, 4 le 15 juillet et 7 à la maturité complète, soit un rendement constant d'un peu plus de 8gr rapporté à 1000 de matière sèche.

» Du blé vert examiné le 9 juillet, à peu près dans le même état de développement que le seigle du 25 juin, a donné la même quantité de lévosine que ce dernier. Mûr il n'en contient plus guère que 2gr.

» Dans l'orge, la variation de la lévosine est encore plus grande. Ainsi, les grains verts en ont donné le 18 juillet 7 pour 1000 (équivalant à 20 pour 1000 de matière sèche). Or, on n'en retire même plus 1 pour 1000 des grains mûrs.

» Dans l'avoine, verte ou mûre, on n'a pas rencontré de lévosine. Sa présence n'a pu également être constatée dans le maïs mûr. »

(2 février 1891.)

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.
17061 Paris. — Quai des Grands-Augustins, 55.

Sur l'inuline et deux principes immédiats nouveaux : la pseudo-inuline et l'inulénine ;

Par M. C. TANRET.

« L'inuline n'a pas encore jusqu'ici été obtenue pure : c'est ce qui paraît ressortir des divergences des auteurs à son sujet, sur sa solubilité et son pouvoir rotatoire notamment, et ce que l'expérience vient de me démontrer exact. J'ai observé, en effet, que dans le topinambour et l'aunée (les seules plantes que j'aie encore examinées à ce point de vue), l'inuline se trouve accompagnée de deux corps voisins, mais bien distincts, que, pour rappeler leur commune origine, je propose d'appeler *pseudo-inuline* et *inulénine*. En même temps que leur étude, j'exposerai la méthode qui m'a donné l'inuline à l'état de pureté et je fixerai déjà quelques-uns des points restés douteux de son histoire.

» *Préparation.* — La séparation de l'inuline de ses deux congénères et de ceux-ci l'un de l'autre repose sur la solubilité différente de leurs composés barytiques en présence d'eau de baryte en excès.

» On défèque par $\frac{1}{10}$ environ d'extrait de Saturne le jus bouillant de topinambours récoltés en septembre ou octobre ; dans la liqueur refroidie, où l'excès de Pb a été éliminé par l'acide sulfurique étendu, on verse une solution de baryte concentrée tant qu'il se forme un précipité, puis $\frac{1}{2}$ d'alcool à 80°. Le précipité lavé à l'eau de baryte froide est décomposé par CO^2, puis la liqueur est additionnée d'un grand excès d'eau de baryte froide. Il se forme un précipité barytique (A) riche en inuline, mais contenant encore plus ou moins des deux autres corps. Quant à l'eau mère, elle renferme ceux-ci, avec une petite quantité d'inuline qui a échappé à la précipitation. On l'additionne successivement d'alcool faible, en séparant les précipités qu'on décompose par CO^2. On mettra de côté les liqueurs (B) qui ne précipitent plus par l'eau de baryte froide.

» On soumet à ce traitement le précipité A jusqu'à ce qu'il ne fournisse plus de

liqueurs B. Amené à ce point, il n'est plus formé que d'inulate de baryte. On le dissout alors dans l'eau chaude, on le décompose par CO^2, puis la liqueur bouillie et filtrée est agitée avec du noir bien lavé, qui la dépouille presque complètement de son restant de baryte. Après filtration, on l'additionne de son volume d'alcool à 95°. L'*inuline* ne tarde pas à se déposer pure. On la jette sur un filtre et on la lave à l'alcool concentré. Elle est mise ensuite à sécher à l'air ou mieux sur l'acide sulfurique.

» D'autre part, les liqueurs B sont évaporées à siccité au bain-marie, puis le résidu dissous dans de l'eau de baryte froide (préparée avec de la baryte pure). On en verse ensuite une nouvelle quantité jusqu'à ce que le précipité qui se forme n'augmente plus. Ce précipité, traité par CO^2 comme pour l'inuline, donne la *pseudo-inuline*.

» L'eau de baryte où s'est formé le dernier précipité est à son tour traitée par CO^2, et, après filtration, évaporée à siccité. Le résidu est formé par l'inulénine et une petite quantité de pseudo-inuline. Pour séparer celle-ci, on agite le résidu avec dix fois son poids d'eau froide, et au bout de vingt-quatre heures on filtre, on évapore la solution, puis on dissout le nouveau résidu dans cinq à six fois son poids d'alcool à 30° bouillant. Par refroidissement, la solution donnera *l'inulénine*.

» *Inuline*. — On connaît les deux aspects sous lesquels peut se présenter l'inuline : en masses compactes et transparentes ou pulvérulentes comme l'amidon. Déposée de ses solutions aqueuses ou légèrement alcooliques, elle affecte toujours le premier état en se desséchant, et le second, si elle a été lavée préalablement à l'alcool fort.

» L'inuline desséchée à 100° a pour pouvoir rotatoire

~~$\alpha_D = -38°,8$ (p. $1^{gr},45$; v. $20^{cc},5$; $\alpha = -5°,5$)~~.

Les auteurs l'ont donné jusqu'ici de $-35°$ à $-37°$. Ce pouvoir rotatoire ne paraît pas influencé par la température ou la concentration de la solution.

» L'inuline, très soluble dans l'eau chaude, exige plus de 10000 parties d'eau froide pour se dissoudre. Elle est également assez soluble dans l'alcool faible chaud. Ses solutions aqueuses sont très limpides et non opalescentes comme celles du glycogène auxquelles elles ont été comparées à tort.

» La composition centésimale de l'inuline répond à la formule de Kiliani $6(C^{12}H^{10}O^{10})H^2O^2$ ou $C^{72}H^{62}O^{62}$, mais à la condition qu'elle soit quintuplée, comme semble l'indiquer l'essai cryoscopique que j'en ai fait.

» L'eau de baryte dissout d'abord l'inuline, puis une nouvelle affusion en précipite le composé $C^{72}H^{62}O^{62}.6BaO$. Cette réaction est très sensible. Elle est donnée encore très nettement par une solution d'inuline à $\frac{1}{600}$.

» *Pseudo-inuline*. — Comme l'inuline, la pseudo-inuline se sépare de ses solutions aqueuses en granules irréguliers de $0^{mm},0005$ à $0^{mm},002$ et

de ses solutions alcooliques en globules assez réguliers qui atteignent $0^{mm},008$, et d'autant plus gros que la solution est plus riche en alcool. Elle est très soluble à chaud dans l'eau et dans l'alcool faible. A froid, elle se dissout dans 350 à 400 parties d'eau.

» Son pouvoir rotatoire est $a_D = -32°,2$ (p. $1^{gr},195$; v. $18^{cc},5$; $a - 4°,16$). Sous l'action des acides étendus, il s'élève à $a_D - 85°,6$. Le mélange sucré ainsi obtenu a donné, avec la plus grande facilité, du lévulose cristallisé et j'ai obtenu de l'eau mère du lévuloside calcaire une petite quantité de sucre dextrogyre, du glucose probablement.

L'analyse de la pseudo-inuline, combinée avec le poids moléculaire donné par la méthode de Raoult, conduit à la formule $16(C^{12}H^{10}O^{10})H^2O^2$ ou mieux $C^{192}H^{162}O^{162}$.

» La combinaison barytique de la pseudo-inuline est plus soluble que celle de l'inuline; ainsi une solution de pseudo-inuline à moins de 3 pour 100 ne précipite plus par l'eau de baryte froide. Le précipité répond à la formule $16(C^{12}H^{10}O^{10})H^2O^2.12BaO$. L'alcool précipite le composé $16(C^{12}H^{10}O^{10})H^2O^2.16BaO$.

» Le composé calcaire précipité par l'alcool est

$$16(C^{12}H^{10}O^{10})H^2O^2.16CaO.$$

La pseudo-inuline ne précipite pas par le sous-acétate de plomb, mais une addition d'ammoniaque m'a donné le composé

$$16(C^{12}H^{10}O^{10})H^2O^2.38PbO.$$

» *Inulénine*. — L'inulénine est un produit parfaitement cristallisé. Le microscope la montre formée de fines aiguilles d'environ $0^{mm},009$, réunies en étoiles à 6 rayons, ou maclées deux à deux à 60°, quand elle s'est séparée lentement de ses solutions, et en cristaux plus confus mais plus gros quand la cristallisation a été rapide. Ils agissent sur la lumière polarisée qu'à l'extinction ils laissent passer parallèlement à l'axe. C'est sans doute à ses cristaux réunis en boules que sont dus les prétendus sphérocristaux d'inuline qu'on voit au microscope dans les coupes de dahlia macérées dans l'alcool.

Séchée à 100°, l'inulénine se dissout dans quelques parties d'eau froide, puis en s'hydratant elle recristallise, et la solution n'en retient plus que $\frac{1}{8}$ de son poids. Elle se dissout dans 35 parties d'alcool à 30° froid et dans 245 parties d'alcool à 50°. Son pouvoir rotatoire $a_D = -29°,6$ (solution à 6,6 pour 100); après inversion, il s'élève à $a_D = -83°,6$.

» La composition de l'inulénine séchée à 100° est voisine de celles de l'inuline et de la pseudo-inuline. Sa formule peut être représentée par

$$10(C^{12}H^{10}O^{10})2H^{2}O^{2} \quad \text{ou} \quad C^{120}H^{104}O^{104}.$$

» L'eau de baryte froide dissout l'inulénine sans qu'un excès y forme de précipité; mais elle est précipitée par les solutions de baryte tièdes concentrées.

» Ses combinaisons avec la baryte, la chaux et l'oxyde de plomb correspondent à celles de ces bases avec l'inuline et la pseudo-inuline.

» Dans une prochaine Communication je me propose de faire connaître les relations de ces corps inuliniques avec les autres principes hydrocarbonés qui les accompagnent dans le topinambour. »

(6 mars 1893.)

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.
19569 Paris. — Quai des Grands-Augustins, 55.

Sur les hydrates de carbone du topinambour;

PAR M. CH. TANRET.

« Les tubercules de topinambour renferment toute une série d'hydrates de carbone dont la solubilité dans l'eau et l'alcool, faible d'abord, s'accroît du premier au dernier dans des limites fort étendues. Les moins solubles de ces corps, l'inuline, la pseudo-inuline et l'inulénine, ont été décrits précédemment; il ne reste plus qu'à exposer la méthode qui permet d'isoler les autres. Deux sont nouveaux; je les appellerai, d'après leur origine, hélianthénine et synanthrine.

» *Préparation.* — Le suc de topinambours est dépuré à l'extrait de Saturne et, après élimination du plomb, additionné d'une grande quantité d'eau de baryte chaude concentrée. Il se forme un premier précipité riche en principes inuliniques; d'autres sont ensuite produits par des affusions successives d'alcool de plus en plus fort. Partie de chacun de ces précipités étant décomposée par l'acide carbonique et soumise à l'examen polarimétrique, on observe que le pouvoir rotatoire est lévogyre et élevé dans le premier; qu'il va en s'abaissant dans les suivants jusqu'à devenir nul, puis qu'il change de sens. En soumettant alors tous les produits à de nouvelles précipitations fractionnées par la baryte et l'alcool, on finit par arriver, d'une part à $a_{[D]} = +66^\circ$, et de l'autre $a_{[D]} - 18^\circ$ ou plus, sans qu'on puisse s'arrêter à aucun terme intermédiaire. Ce qui tourne à droite est du saccharose; ce qui tourne à gauche est un mélange des autres hydrates de carbone. On réunit les précipités lévogyres, on les traite par l'acide carbonique, puis la liqueur est bouillie, filtrée et évaporée à siccité. On épuise le résidu par dix fois son poids d'alcool à 84° bouillant, qui dissout avec très peu d'inulénine toute l'hélianthénine [1] : elles se déposent par refroidissement. Pour

[1] La partie non dissoute se compose d'inuline, de pseudo-inuline et d'inulénine. *T.*

les séparer, on met à profit la grande différence de leur solubilité dans l'alcool à 60° froid, celle de l'inulénine étant cent fois moindre que celle de l'hélianthénine. On agite donc leur mélange avec 10 parties de cet alcool et, après filtration de la liqueur, on l'additionne de son volume d'alcool à 95°. L'hélianthénine ne tarde pas à se déposer.

» Le produit resté en dissolution dans l'alcool à 84° est la *synanthrine* qui, étant incristallisable, s'obtient par évaporation à siccité. Son pouvoir rotatoire est voisin de $a_{[D]} = -17°$ quand le fractionnement des produits lévogyres a été porté à son maximum. Dans le cas contraire, la rotation à gauche est plus faible parce qu'il reste encore du saccharose; il faut alors recommencer les précipitations par la baryte et l'alcool, jusqu'à ce que le pouvoir lévogyre n'augmente plus.

» La synanthrine ainsi obtenue retient quelquefois un peu d'hélianthénine. On l'en sépare en la traitant par dix fois son poids d'alcool à 84° froid : l'hélianthénine reste indissoute.

» *Hélianthénine.* — L'hélianthénine cristallise en aiguilles microscopiques réunies en boules. Elle est soluble dans son poids d'eau froide. Sa solubilité dans l'alcool faible est aussi très grande, mais décroît rapidement pour une élévation de quelques degrés seulement du titre de l'alcool. C'est ainsi que, à la température de 22°, elle se dissout dans 7,5 parties d'alcool à 60°, 28 parties à 70°, 70 parties à 74°, 144 parties à 80°, et 300 parties à 84°. Elle se dissout à l'ébullition dans son poids d'alcool à 60° et dans 4,4 parties d'alcool à 80°.

» L'hélianthénine fond à 176°. Elle est lévogyre et a le pouvoir rotatoire $a_{[D]} = -23°,5$. Sous l'action des acides étendus, $a_{[D]}$ s'élève à $-70°,2$, ce qui correspond à $a_{[D]} = -63°,8$ (à 22°) rapporté au poids du lévulose et du glucose formés.

» La composition de l'hélianthénine, séchée à 110°, peut être représentée par la formule $12(C^{12}H^{10}O^{10})3H^2O^2$ ou mieux $C^{144}H^{126}O^{126}$.

» Elle fermente avec la levure de bière, mais difficilement dans les conditions ordinaires.

» *Synanthrine.* — La synanthrine est amorphe et à peu près insipide, comme l'hélianthénine. Elle est soluble en toutes proportions dans l'eau et l'alcool faible; dans quelques parties d'alcool à 80°, et 10 parties d'alcool à 84°. Elle fond à 170°. Elle est lévogyre. Son pouvoir rotatoire $a_{[D]} = -17°$ s'élève à $a_{[D]} = -70°,6$ sous l'influence des acides faibles. Les sucres ainsi produits sont constitués par du lévulose et du glucose qui ont pu être obtenus cristallisés. Elle est fermentescible.

» La synanthrine séchée à 110° a pour formule $8(C^{12}H^{10}O^{10})H^2O^2$, ou mieux $C^{96}H^{82}O^{82}$.

Si l'on voulait séparer ces corps sans passer par leurs composés barytiques, on traiterait leur mélange d'abord par l'alcool à 74° bouillant qui dissoudrait l'inulénine, puis par l'alcool à 60° également bouillant qui n'enlèverait que la pseudo-inulnine.

» Ce corps jouit de la singulière propriété d'empêcher le sucre de canne de donner avec la baryte bouillante du saccharate de baryte. Ce précipité si caractéristique ne se forme que si la proportion de sucre dépasse 1,5 partie pour 1 partie de synanthrine. C'est à ce mélange de saccharose et de synanthrine qu'il faut rapporter le sucre inactif de topinambours appelé *lévuline* ou *synanthrose*.

» L'hélianthénine et la synanthrine ont été aussi trouvées dans l'aunée et le dahlia.

» *Conclusions.* — Les tubercules de topinambours, examinés un peu avant leur complet développement, contiennent par litre de suc environ 160^{gr} des hydrates de carbone suivants : saccharose, inuline, pseudo-inuline, inulénine, hélianthénine et synanthrine. A la maturité seulement, apparaît une petite quantité de lévulose et de glucose, qui ne dépasse pas toutefois 4^{gr}. Ces principes, abstraction faite des sucres, ont des réactions et une composition voisines, celle-ci pouvant se représenter par le noyau $C^{12}H^{10}O^{10}$ plus ou moins condensé et combiné à moins d'une molécule d'eau. Tous s'hydratent sous l'influence des acides étendus et même de l'eau seule, en donnant un mélange de lévulose et de glucose [1]; mais, d'un autre côté, ils diffèrent nettement entre eux par leur état physique, leur pouvoir rotatoire et leurs solubilités. Celles-ci sont même si tranchées qu'il est facile, grâce à elles, de séparer ces divers corps les uns des autres, rien qu'en les traitant par l'alcool dont on varie le titre et qu'on emploie bouillant ou froid. On a ainsi une méthode d'analyse, grâce à laquelle il va être possible de suivre la formation et les transformations de l'inuline dans les végétaux. »

[1] Sans en excepter l'inuline d'*Atractylis,* qui est identique à celle qu'on retire de l'aunée, du dahlia et du topinambour, comme j'ai pu m'en assurer sur un échantillon préparé autrefois par M. Lefranc et mis gracieusement à ma disposition par M. Junfleisch. En chauffant avec de l'acide acétique à 10 pour 100 cette inuline, préalablement purifiée par un passage à la baryte, le pouvoir rotatoire a passé de $a_{[D]} = -40°$ à $a_{[D]} = -86°$, ce qui correspond à $a_{[D]} = -80°,3$ pour les sucres formés au lieu de $a_{[D]} = -88°,4$, pouvoir rotatoire du lévulose ($p = 1^{gr},50$; $v = 23^{cc},5$; $a = -11°$; $t = 20°$). Les réserves de M. Bourquelot n'ont donc aucune raison d'être. (*Comptes rendus,* t. CXVI, p. 1143.)

(3 juillet 1893.)

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.
20001 Paris. — Quai des Grands-Augustins, 55.

Sur la stabilité à l'air de la solution de sublimé corrosif au millième;

Par M. TANRET.

« D'après une récente Communication de M. Léo Vignon ([1]), la solution au millième de sublimé dans l'eau distillée serait très altérable à l'air : elle s'y décomposerait si facilement que, déjà après 1 à 3 jours, elle déposerait un précipité blanc, d'abord très faible, mais augmentant avec le temps : elle n'arriverait plus à contenir, après 7 jours, à la température de 15° à 20°, que $0^{gr},57$ de sel dissous, au lieu de 1^{gr}.

» Cette solution de sublimé étant depuis longtemps déjà d'un emploi courant comme antiseptique, la confirmation de ces résultats si inattendus les rendrait gros de conséquences. Cette confirmation, je l'ai recherchée, mais n'ai pu l'obtenir.

» Une solution de bichlorure de mercure à 1 pour 1000 a été préparée à chaud, avec un sel bien cristallisé et de l'eau distillée bien pure et bouillie. Après refroidissement et sans filtration aucune, on l'a répartie, par 200^{cc} : 1° dans un verre à pied, qu'on a abandonné au laboratoire à la température de 13° environ, après l'avoir protégé des poussières de l'air par une simple feuille de papier (A); 2° dans un vase à précipité, qu'on a placé sur une cheminée à une température moyenne de 23° pendant la moitié de la journée et également recouvert d'une feuille de papier (B); 3° dans trois flacons, dans lesquels on a établi au moyen de la trompe un barbotage d'air qui y passait à raison de $6^{lit},9$ par heure. Ces flacons ont été partagés en deux séries : dans l'une, deux ont été accouplés de manière que le premier servît de laveur au second; dans l'autre, la solution de sublimé ne recevait que l'air qui avait passé au préalable sur de la ponce sulfurique.

([1]) *Comptes rendus*, t. CXVII, p. 793.

» Six jours et demi après, les solutions des vases A et B étaient restées parfaitement limpides; il en était de même de celles des trois flacons, après un barbotage de cent heures, chacune ayant été ainsi traversée par 690^{lit} d'air.

» Après avoir rétabli les poids primitifs, on a dosé le mercure dans toutes ces solutions, en même temps que dans une autre toute récente, par le procédé classique de Personne. Or, il a fallu un même volume de chacune d'elles pour faire apparaître le précipité stable d'iodure rouge de mercure, avec un même poids d'iodure de potassium, soit $22^{cc},6$ à $22^{cc},8$ de solution mercurielle pour $2^{cc},5$ d'une solution contenant par centimètre cube $0^{gr},026$ de KI titrant 90,5 pour 100.

» *L'air n'avait donc décomposé aucune des solutions de sublimé.*

» On a alors enlevé la feuille de papier qui recouvrait le vase B, et continué l'expérience encore quatre jours, en ayant soin d'agiter le flacon plusieurs fois par jour. Il ne s'y est pas davantage formé de dépôt blanc, et le titre de la solution, après réaddition de l'eau évaporée, n'avait pas changé.

» Dans une autre expérience, une fiole contenant 20^{gr} d'ammoniaque a été placée débouchée, à 25^{cm} de la prise d'air d'un des flacons. Après un barbotage de dix-sept heures, il s'était formé un anneau blanc, large de 4^{mm}, à l'extrémité inférieure du tube abducteur de l'air. La formation de ce léger précipité de chloramidure de mercure avait fait baisser le titre de la solution, d'une quantité déjà appréciable ($22^{cc},9$ au lieu de $27^{cc},7$). C'était ainsi un commencement d'altération bien net, et c'est sans doute à de l'ammoniaque qu'il faut rapporter l'altération anormale des solutions de sublimé, observée par M. Léo Vignon.

» On peut donc conclure de ces expériences que, dans les conditions ordinaires, l'air peut être considéré comme sans action sur la solution de sublimé au millième dans l'eau distillée, tandis qu'il la décompose s'il est chargé de vapeurs ammoniacales. »

(26 décembre 1893.)

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.
20506 Paris. — Quai des Grands-Augustins, 55.

Sur la picéine, glucoside des feuilles du sapin épicéa (pinus picea);

Par M. TANRET.

« La précipitation des glucosides par des sels neutres, suivie d'un traitement par des solvants appropriés, est un mode de préparation que j'ai précédemment indiqué pour les vincétoxines et l'aurantiamarine ([1]). Ce procédé est susceptible d'une certaine généralisation : appliqué, en effet, aux feuilles du sapin épicéa (*pinus picea*), il vient encore de me permettre d'en retirer plusieurs glucosides nouveaux, dont l'un, la *picéine*, fera l'objet de cette Note.

» *Préparation.* — Des ramilles de sapin finement hachées sont traitées par de l'eau bouillante, additionnée de bicarbonate de soude à raison de 5gr par kilogramme de ramilles. Après quelques instants d'ébullition et une macération de vingt-quatre heures, on précipite la liqueur successivement par l'extrait de saturne et l'acétate de plomb ammoniacal, en ne gardant que le dernier précipité, qu'on décompose par l'acide sulfurique; puis, après filtration et neutralisation exacte par la magnésie, on évapore en sirop clair. On dissout dans celui-ci encore chaud le tiers de son poids de sulfate de magnésie, puis on l'épuise avec de l'éther acétique. Quand ce dernier, chargé de glucosides, s'est éclairci, soit par un repos suffisant, soit à la suite d'une forte agitation avec du bicarbonate de soude, on le distille; on reprend le résidu par de l'alcool, on l'évapore de nouveau à siccité pour chasser complètement l'éther, puis on le redissout ou simplement même on le délaye, selon les cas, dans son poids d'alcool absolu chaud. La liqueur ne tarde pas à se prendre en une masse pâteuse qu'on essore à la trompe et qu'on lave à l'alcool absolu. Celui-ci entraîne en solution un ou plusieurs glucosides amorphes (dont l'étude sera faite ultérieurement). Quant au résidu laissé par l'alcool, on le redissout dans l'alcool absolu bouillant ou dans l'eau bouillante. Par refroidissement, la solution abandonne une superbe cristallisation de *picéine*.

([1]) *Comptes rendus*, t. C et CII.

T.

» Le rendement en picéine a varié de février à mai de 3gr à 0gr,50 par kilogramme de ramilles. Le bois et l'écorce n'ont donné que des glucosides amorphes.

» *Composition.* — La picéine cristallise dans l'eau avec une molécule d'eau. Sa composition [1] est représentée par la formule $C^{14}H^{18}O^7, H^2O$.

» La picéine est anhydre quand elle se dépose de sa solution dans l'alcool absolu.

» *Propriétés physiques.* — La picéine, hydratée ou anhydre, cristallise en aiguilles prismatiques soyeuses, solubles dans 1 partie d'eau bouillante et dans 50 parties à 15°; dans 20 parties d'alcool à 70°, 68 parties à 90° et 534 parties d'alcool absolu à froid (15°); 33 parties d'alcool absolu bouillant et 123 parties d'éther acétique à 15°. Elle est insoluble dans l'éther et le chloroforme. Sa saveur est amère.

» La picéine est lévogyre : $a_D = -84°$ en solution dans l'eau et $a_D = -78°$ en solution dans l'alcool à 70° [2].

» La picéine anhydre fond à 194°.

» *Réactions.* — Sous l'influence de l'émulsine la picéine fixe une molécule d'eau et se dédouble en glucose $C^6H^{12}O^6$ et picéol [3] $C^8H^8O^2$ selon l'équation

$$C^{14}H^{18}O^7 + H^2O = C^6H^{12}O^6 + C^8H^8O^2.$$

» Les acides étendus produisent le même dédoublement, mais, contrairement à ce qui se passe pour la saligénine et l'alcool coniférylique, ce picéol cristallise aussi bien que celui que donne l'émulsine.

» Projetée en petite quantité dans l'acide sulfurique concentré la picéine s'y dissout avec une coloration brun rougeâtre à peine sensible. Or, on sait que des traces de coniférine donnent, avec l'acide sulfurique, une coloration violette intense. On a donc là une réaction différentielle des deux glucosides des plus nettes.

» La picéine n'est précipitée ni par le tannin, ni par le sous-acétate de plomb. Elle donne avec l'acétate de plomb ammoniacal un précipité qui répond à la formule $C^{14}H^{14}PbO^7$.

» Le sulfate de magnésie la précipite de ses solutions, mais sans s'y combiner.

---

(1) Trouvé pour le produit séché à 100° : C = 56,32 et 56,38; H = 6,20 et 6,28. Calculé : C = 56,37, et H = 6,04. Eau trouvée : 6,10 pour 100; calculé : 5,69.

(2) Avec l'eau : $p = 2^{gr},50$; $v = 60^{cc}$; $a = -7°$; $t = 35°$. Avec l'alcool : $p = 1^{gr}$; $v = 25^{cc}$; $a = -6°30$; $t = 15°$.

(3) Trouvé : C = 70,80 et H = 6,15. Calculé : C = 70,59 et H = 5,88.

» Bien que peu soluble dans l'eau froide, elle s'y dissout néanmoins abondamment en présence des glucosides amorphes qui l'accompagnent dans les feuilles d'épicéa. J'ai déjà signalé un fait semblable pour la vincétoxine insoluble et l'hespéridine, dont la vincétoxine soluble et l'aurantiamarine sont les dissolvants naturels.

» La picéine chauffée avec l'anhydride acétique et un fragment de chlorure de zinc donne un éther tétracétique $(C^{14}H^{10}O^{3})(C^{2}H^{4}O^{2})^{4}$. Cet éther, qui est cristallisé et soluble dans l'éther, fond à 170°. La *picéine* est donc en même temps éther et alcool.

» *Picéol.* — Le picéol $C^{8}H^{8}O^{2}$ fond à 109°. Il est soluble dans 100 parties d'eau à 15° et dans 14 parties d'eau bouillante. Cette dernière solution en refroidissant le laisse déposer en gouttelettes qui, peu à peu, se transforment en cristaux. Il est coloré en violet par le perchlorure de fer.

» Le picéol se dissout dans les solutions de carbonates alcalins sans en déplacer l'acide carbonique; avec les alcalis caustiques, il forme des composés cristallisés décomposables par l'acide carbonique, mais non par l'eau; il a pu, d'autre part, être combiné aux acides acétique et benzoïque. Le picéol se comporte donc comme un phénol et, j'ajouterai, comme un phénol monoatomique. Son composé barytique répond, en effet, à la formule $(C^{8}H^{8}O^{2})^{2}BaO$, et son éther benzoïque ([1]), qui fond à 134°, à $(C^{8}H^{6}O)(C^{7}H^{6}O^{2})$.

» L'étude du nouveau glucoside sera complétée dans une prochaine Communication. »

([1]) Trouvé : $C = 74,61$ et $74,79$, $H = 5,29$ et $5,19$; calculé $C = 75$ et $H = 5$.

(2 juillet 1894.)

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES
21174 Paris. — Quai des Grands-Augustins, 55.

Sur une nouvelle glucosane, la lévoglucosane;

Par M. TANRET.

« L'action de la baryte sur la picéine est particulièrement intéressante. Alors, en effet, que les acides, de même que l'émulsine, dédoublent ce glucoside, avec fixation d'eau, en picéol et glucose, c'est au contraire un anhydride du glucose ou glucosane que je viens d'obtenir en le traitant à 100° par l'eau de baryte. J'ai reconnu, de plus, que cette réaction n'est pas exclusive à la picéine et que d'autres glucosides, comme la salicine et la coniférine, la donnent également. Ainsi se trouvent vérifiées les vues de M. Berthelot sur les glucosides, quand, en 1860, dans sa *Chimie fondée sur la synthèse* (¹), leur étendant la théorie des mannitannides qu'il venait d'établir, il en faisait dériver une partie, non plus du glucose, mais des glucosanes, dont, disait-il, « la formation doit être recherchée à l'avenir ».

» La nouvelle glucosane diffère par ses propriétés physiques, le sens de son pouvoir rotatoire notamment, de la glucosane dextrogyre qui se forme quand on maintient pendant quelque temps le glucose à 170°. Je l'appellerai donc, pour l'en distinguer, *lévoglucosane*.

» *Préparation.* — Pour préparer la lévoglucosane avec la picéine, on chauffe le glucoside en matras scellé, pendant quatre heures, à 100°, avec vingt fois son poids d'eau de baryte; on précipite ensuite la baryte par CO^2, on filtre chaud et, après avoir enlevé le picéol par plusieurs agitations avec de l'éther, on concentre la liqueur aqueuse. Quand elle est arrivée en consistance d'extrait, on l'épuise par l'éther acétique bouillant; celui-ci, distillé à son tour, laisse comme résidu la lévoglucosane cristallisée. On la purifie en la faisant recristalliser dans l'eau.

» La réaction est beaucoup plus pénible avec la coniférine et la salicine : ainsi cette dernière a pu être chauffée pendant sept heures à 100° avec de l'eau de baryte, sans

(¹) Berthelot, *Chimie fondée sur la synthèse*, t. II, p. 276.

donner sensiblement de lévoglucosane. Il faut, pour les dédoubler, employer deux et trois fois plus de baryte que n'en contient l'eau de baryte saturée à froid, et, de plus, prolonger l'ébullition trente à quarante heures. Le reste du traitement est le même qu'avec la picéine. Si toutefois il reste de la coniférine ou de la salicine non dédoublée, on la sépare en partie en reprenant par le moins d'eau froide possible le résidu laissé par l'éther acétique, les glucosides étant bien moins solubles que la glucosane. Mais ce n'est que difficilement et à la suite de cristallisations répétées qu'on arrive à avoir de la lévoglucosane bien exempte de coniférine ou de salicine, ce qu'on reconnaît à ce qu'elle se dissout alors sans coloration dans l'acide sulfurique.

» La quantité de lévoglucosane obtenue avec la picéine est théorique. Il n'en est pas de même avec la coniférine et la salicine : une partie se détruit sous l'influence prolongée de la baryte bouillante et l'on n'a plus que de 20 à 40 pour 100 du rendement prévu.

» J'ajouterai que, dans cette réaction de la baryte sur la picéine, la coniférine et la salicine, il se produit, en même temps que la lévoglucosane, du picéol, de l'alcool coniférylique et de la saligénine, mais accompagnés d'autres dérivés qu'il reste encore à étudier.

» *Composition.* — L'analyse indique pour la lévoglucosane une composition centésimale qui répond à celle d'un anhydride du glucose [1]. D'autre part, le raoultage de sa solution aqueuse [2] lui assigne un poids moléculaire voisin de 162. La lévoglycosane a donc pour formule $C^6H^{10}O^5$.

» *Propriétés physiques.*— La lévoglucosane cristallise en magnifiques cristaux, extrêmement solubles dans l'eau et dans l'alcool. Elle se dissout à froid dans moins de son poids d'eau : 1p,3 d'alcool à 60°; 5p,8 d'alcool à 90°; 19p,6 d'alcool absolu et 24 parties d'éther acétique à 22°. Elle est aussi légèrement soluble dans l'éther. La lévoglucosane fond à 178° et se sublime sans altération quand on la maintient en fusion dans le vide. Elle est lévogyre et a pour pouvoir rotatoire $a_D = -66°,5$ en solution aqueuse à 10 pour 100 et au-dessous, et $a_D = -71°,5$ en solution à 50 pour 100. On a $a_D = -70°,5$ avec l'alcool absolu et $a_D = -77°,5$ avec l'éther acétique. Le pouvoir rotatoire des solutions aqueuses ne varie pas sensiblement avec le temps et la température.

» La lévoglucosane a une densité de 1,59. Sa saveur est légèrement sucrée.

» M. Wyrouboff, qui a bien voulu examiner les cristaux de lévoglucosane, les a trouvés orthorhombiques avec les paramètres

$$1,0164 : 1 : 0,5674$$

ou très sensiblement

$$1 : 1 : \sqrt{\tfrac{1}{3}}.$$

---

(1) Trouvé : C = 44,63 (I); 44,57 (II); 44,22 (III); et H = 6,35 (I); 6,28 (II); 6,32 (III) pour la lévoglucosane obtenue avec la salicine (I), la picéine (II), et la coniférine (III) Calculé pour $C^6H^{10}O^5$: C = 44,44 et H = 6,18.

(2) $P = 10^{gr},63$; $C = 1°,175$. D'où $M = \frac{TP}{C} = 166,8$. Calculé : 162.

» *Propriétés chimiques.* — La lévoglucosane a pour propriété caractéristique de former du glucose ordinaire, dextrogyre, fermentescible et réducteur, par conséquent, quand on la chauffe avec les acides étendus. Or la lévoglucosane, qui est lévogyre, ne fermente pas avec la levure de bière, et ne réduit pas la liqueur de Fehling. Mais l'hydratation de la lévoglucosane est lente : avec l'acide sulfurique à 2,5 pour 100, par exemple, elle demande près de quatre heures à 100° pour être complète.

» L'émulsine est sans action sur la lévoglucosane. Elle n'est précipitée ni par le sous-acétate ni par l'acétate de plomb ammoniacal.

» *Éthers.* — Des éthers benzoïque et acétique de la glucosane ont déjà pu être préparés. Le premier s'obtient en la traitant par le chlorure benzoïque en présence d'une solution de soude. C'est une poudre blanche, remarquable par sa faible solubilité dans l'eau, l'alcool et l'éther. Cet éther fond à 194° et a une composition voisine de celle d'un éther triatomique $C^6(H^2O)^2(C^7H^6O^2)^3$.

» L'éther acétique, beaucoup plus soluble et, par conséquent, plus facile à purifier, se prépare en chauffant la lévoglucosane avec l'anhydride acétique et un fragment de chlorure de zinc. Il cristallise en aiguilles fusibles à 107°-108°; il a, en solution alcoolique, un pouvoir rotatoire $\alpha_D = -45°,5$. Sa composition répond exactement à la formule $C^6(H^2O)^2(C^2H^4O^2)^3$.

» La glucosane se comporte donc avec les acides acétique et benzoïque comme un alcool triatomique. Mais son atomicité ne paraît devoir être définitivement établie qu'après l'analyse d'un plus grand nombre de ses composés. »

(9 juillet 1894.)

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES
21204 Paris. — Quai des Grands-Augustins, 55.

Sur les éthers acétiques des sucres;

PAR M. C. TANRET.

« L'éthérification des sucres par l'acide acétique est toujours longue quand on l'effectue soit avec l'acide cristallisable (à 100° et en tube scellé) comme l'a fait, le premier, M. Berthelot lors de sa découverte des alcools polyatomiques, soit avec l'acide anhydre comme M. Schützenberger et ses élèves. Mais la réaction devient très vive et se termine en quelques minutes, si à l'acide anhydre on a ajouté préalablement de l'acétate de soude fondu ou du chlorure de zinc, ainsi que l'ont proposé MM. Liebermann et Hörmann pour le premier de ces sels, et M. Franchimont pour le second. Ainsi simplifiée, l'opération est devenue courante, chaque fois qu'il s'agit de rechercher une fonction alcoolique ou de déterminer l'atomicité d'un alcool. On peut cependant se demander si ces deux agents d'éthérification produisent ou non et toujours les mêmes éthers, et dans quels cas il pourrait être préférable d'employer l'un plutôt que l'autre. L'étude de cette question vient de me donner déjà quelques résultats qui m'ont paru intéressants; j'ai l'honneur de les présenter à l'Académie.

» I. Les sucres stables, comme les inosites, peuvent être indifféremment éthérifiés avec l'acétate de soude ou le chlorure de zinc : les éthers obtenus avec l'un ou l'autre de ces sels sont identiques.

» II. Les saccharoses et les polysaccharides sont transformés par l'acétate de soude en éthers, dont il est facile de retirer, en les saponifiant par la baryte, l'hydrate de carbone primitif : sucre de canne, raffinose, inuline, hélianthénine, etc. La cryoscopie de leurs solutions dans l'acide acétique indique un poids moléculaire qui concorde avec la formule; on a obtenu, par exemple, PM = 650 pour l'éther octacétique du saccharose (calculé 678) et PM = 942 pour l'éther dodécacétique du raffinose (calculé 1008).

» Le chlorure de zinc, au contraire, même employé à la dose de $\frac{1}{200}$ de l'hydrate de carbone ou du sucre, donne les éthers des glucoses qui en dérivent par hydratation, ce qui est mis en évidence par leur poids moléculaire, leur pouvoir rotatoire et l'action réductrice de ces éthers sur la liqueur cupro-potassique.

» III. Avec les glucoses, la réaction est plus complexe : aussi ne m'occuperai-je en ce moment que des éthers du glucose ordinaire ou dextrose.

» En faisant réagir l'acide acétique anhydre sur le glucose en présence d'acétate de soude ou de chlorure de zinc, j'ai obtenu trois éthers pentacétiques cristallisés que j'appellerai *pentacétines* α, β, γ (1).

» *Pentacétine* α. — Cet éther se produit à peu près exclusivement avec des quantités très faibles de sels, soit 0gr,05 à 0gr,50 d'acétate de soude, ou 0gr,01 de chlorure de zinc, pour 3gr glucose déshydraté et 12gr anhydride acétique pur. On chauffe le mélange vers 134° jusqu'à ce que le glucose soit dissous, ce qui demande quelques minutes, puis on verse le liquide refroidi dans plusieurs volumes d'eau. Il ne tarde pas à se précipiter un corps blanc, qu'on lave, puis qu'on dissout dans 5 à 6 fois son poids d'alcool à 95° bouillant, d'où il se dépose par refroidissement en aiguilles soyeuses : c'est la pentacétine α.

» Cet éther du glucose fond à 130° et est légèrement dextrogyre : $\alpha_D = +4°$ (en solution dans le chloroforme ou la benzine à 9 pour 100). Il est soluble à 15° dans 76 p. d'alcool à 95°, 47 p. d'éther et 7 p. de benzine; il est légèrement soluble dans l'eau bouillante où il se liquéfie avant de se dissoudre; le chloroforme le dissout en toutes proportions. Comme ses autres isomères, il réduit la liqueur de Fehling, et peut être sublimé quand on le chauffe dans le vide un peu au-dessus de son point de fusion (2).

» *Pentacétine* β. — On l'obtient en même temps que la précédente, quand on élève les doses d'acétate de soude et surtout de chlorure de zinc. Avec 0gr,20 de ce dernier sel elle se produit à peu près seule; tandis que, avec un poids dix fois plus fort d'acétate de soude elle ne forme que le $\frac{1}{2}$ du produit total. Le sel de zinc donne donc principalement la pentacétioe β, comme le sel de soude la pentacétine α. Avec ces fortes

(1)

	Trouvé.			Calculé pour $C^6H^7O(C^2H^3O^2)^5$.
	Pentacétine α.	Pentacétine β.	Pentacétine γ.	
C..................	49,42	49,33	49,41	49,23
H..................	5,72	5,67	5,74	5,64
Acide acétique par saponification...	77,40-76,40	77,20-76,40	76,40-76,75	76,92
Poids moléculaire..	407	403	421	390

(2) Herzfeld avait déjà obtenu ce corps, mais n'en avait pas reconnu la nature exacte : il l'avait pris pour un octacétyldiglucose (*Berichte d. D. Chem. Gesell.*, t. XIII, p. 265).

proportions de sels, la réaction commence aux environs de 100° et est très vive; il faut alors retirer le ballon du feu. En quelques instants, le thermomètre monte à 132° avec le chlorure de zinc et à 137°-142° avec l'acétate de soude. On laisse ensuite refroidir; on précipite par l'eau, et l'on soumet le produit à une série de dissolutions et de cristallisations dans des quantités chaque fois décroissantes d'éther, jusqu'à ce qu'on obtienne un corps à pouvoir rotatoire et à point de fusion constants. La pentacétine β est alors pure.

» Cette pentacétine β fond à 86° et est dextrogyre : $\alpha_D = +59$ (en solution chloroformique à 9 pour 100). Elle est soluble à 15° dans 21,8 parties d'alcool à 95°, 12,7 parties d'éther, et en toutes proportions dans le chloroforme. Elle est légèrement soluble dans l'eau bouillante ([1]).

» *Pentacétine* γ. — Si l'on maintient pendant quelques minutes à l'ébullition, dans 2 parties d'acide anhydre, les éthers précédents additionnés de $\frac{1}{20}$ de chlorure de zinc, on les transforme en un nouvel isomère, la pentacétine γ. Après précipitation par l'eau et lavage, on dissout à plusieurs reprises le produit dans l'alcool bouillant, d'où il se dépose par cristallisation en belles aiguilles. La pentacétine β, qui n'a pas été complètement transformée, et la pentacétine α, dont une partie a échappé à la réaction et s'est changée en pentacétine β, restent dans les eaux mères alcooliques.

» La pentacétine γ fond à 111°; c'est la plus dextrogyre des trois : $\alpha_D = +101°,75$. Sa solubilité dans l'alcool à 95° et dans l'éther est intermédiaire entre celles des deux autres isomères; elle se dissout à 15° dans 53 parties d'alcool et 36 parties d'éther. Elle est extrêmement soluble dans le chloroforme et la benzine, et aussi légèrement soluble dans l'eau bouillante. »

([1]) Il y a quelques années, Erwig et Kœnigs ont obtenu, avec une trace de chlorure de zinc, un produit fondant à 111°, qu'ils ont caractérisé, d'après leurs analyses, comme un pentacétyldextrose. C'est un pareil mélange résoluble en pentacétines α et β qui, dans mes expériences, s'est déposé le premier par cristallisation du produit obtenu avec 0gr,05 de chlorure de zinc; il marque environ $\alpha_D = +15°$.

(28 janvier 1895.)

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.
Paris — Quai des Grands-Augustins, 55.
2 832

Sur l'état amorphe des corps fondus;

Par M. C. TANRET.

« L'étude des éthers acétiques des sucres (¹) m'a amené à faire quelques remarques sur l'état des corps primitivement cristallisés que la fusion a rendus amorphes. Je demande à l'Académie la permission de les lui exposer.

» I. Les pentacétines du glucose cristallisent en aiguilles fines et légères comme le sulfate de quinine, tandis que les cristaux des hexacétines de la racémo-inosite et des inosites actives sont durs et assez volumineux. Or, lorsqu'on fond, dans un tube effilé, ces corps, si différents de cohésion et d'aspect, puis qu'on laisse refroidir la masse fondue, aucun d'eux ne cristallise : les uns et les autres se solidifient en restant amorphes.

» II. Si l'on prend le point de fusion de ces acétines ainsi devenues amorphes, on le trouve considérablement inférieur à celui des corps cristallisés. L'acétine β du glucose fond maintenant vers 35°, alors que cristallisée elle fondait à 86°; les acétines α et γ fondent vers 50°, au lieu de 130° et 111°; celles des inosites actives et de la racémo-inosite vers 52° et 60° au lieu de 96° et 111°.

» III. En maintenant fondues les acétines α et γ amorphes, on voit, au bout de quelques minutes, des cristaux apparaître dans la masse, puis peu à peu le tout cristallise. Pour les fondre de nouveau, il faut les chauffer jusqu'au point de fusion des corps cristallisés, soit α à 130° et γ à 111°. A 100°, cette transformation des acétines α et γ amorphes en acétines cristallisées est plus rapide : elle se fait en quatorze à quinze secondes. Quant à celle des autres acétines amorphes dont le point de fusion s'est le plus

(¹) *Comptes rendus*, t. CXX, p. 194.

T.

abaissé, elle est beaucoup plus lente : leur cristallisation ne commence qu'après un séjour de sept à huit heures dans une étuve chauffée à 60°.

» IV. Ce passage des acétines de l'état amorphe à l'état cristallisé se fait avec un dégagement de chaleur très notable. On l'a constaté de la manière suivante :

» On met quelques grammes d'acétine α, avec un thermomètre sensible, dans un petit tube qu'on porte dans un bain de paraffine, chauffé un peu au-dessus de 130°. Quand l'acétine est bien fondue, on retire le tube, on le laisse refroidir jusqu'à 100°, et tout aussitôt on le plonge dans de l'eau bouillante. On voit alors le thermomètre descendre encore d'un ou deux degrés, puis, en moins de trois minutes, monter à 106°, où il se maintient jusqu'à ce que l'acétine soit complètement cristallisée.

» C'est là une répétition exacte de l'expérience classique qui consiste à porter dans une étuve chauffée à 98° du soufre mou au milieu duquel on a placé la boule d'un thermomètre, et dans laquelle on voit celui-ci monter en quelques instants à 110°, pendant que le soufre redevient jaune. L'acétine et le soufre mou se sont donc comportés de la même manière, en dégageant la quantité de chaleur de fusion qu'ils avaient retenue, d'où il résulte qu'il n'y a aucune différence entre les modifications allotropiques du corps simple et les états amorphe et cristallisé de l'acétine, et, ajouterai-je en généralisant, de tous les corps peut-être, qu'on peut obtenir indifféremment amorphes et cristallisés. Beaucoup de corps cristallisés passent en effet à l'état amorphe, quand, après les avoir fondus, on les refroidit brusquement. Or ces corps, ainsi devenus amorphes [1], recristallisent avec dégagement de chaleur quand on les chauffe, les uns comme la mannite et la santonine, dès que le tube qui les contient touche l'eau bouillante, et cela si rapidement, qu'il est souvent difficile de distinguer la fusion; les autres, comme les acétines, au bout d'un temps qui peut être quelquefois très long.

» Je citerai, comme une de ces curieuses cristallisations sous l'influence de la chaleur, celle du glucose anhydre, dont le point de fusion, qui est à 144°, tombe à 75° pour le corps fondu et amorphe. Si l'on porte quelques grammes de ce dernier dans une étuve chauffée à 105°, des cristaux apparaissent déjà au bout de quatre heures et, après douze heures, la cristallisation est à peu près complète.

» Ces faits sont conformes à cette relation générale, et qui rencontre peu d'exceptions, d'après laquelle, parmi les états des corps préalablement fondus, le plus stable est l'état cristallisé.

---

[1] Mes expériences n'ont porté que sur des corps organiques.

» Je terminerai en rappelant que M. Berthelot avait déjà montre que l'état du chloral récemment fondu, malgré son apparence cristallisée, n'était pas le même qu'avant la fusion, sa chaleur spécifique étant alors quatre fois plus grande que la chaleur spécifique vraie, et la chaleur dégagée pendant la solidification n'étant que moitié de la chaleur absorbée pendant la fusion. « Cette identité d'état, ajoutait M. Berthelot, n'existe probable-
» ment pas davantage pour la plupart des substances dont l'état physique
» se rapproche de celui du camphre, des cires et des résines (¹). » Ces vues reçoivent ainsi une grande extension, des faits qui viennent d'être exposés. »

(¹) *Essai de Mécanique chimique*, t. I, p. 283.

(18 mars 1895.)

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.
22019 Paris. — Quai des Grands-Augustins, 55.

Sur les modifications moléculaires du glucose;

PAR M. C. TANRET.

« On sait depuis Dubrunfaut que le glucose cristallisé dissous dans l'eau, puis examiné immédiatement au polarimètre, donne un pouvoir rotatoire qui est environ le double de ce qu'il devient définitivement après plusieurs heures à la température ordinaire ou seulement après quelques minutes d'ébullition. Le pouvoir rotatoire tombe ainsi de $a_D = +106°$ à $a = +52°,5$ (rapporté à $C^6H^{12}O^6$). Or si l'on évapore la solution du glucose ainsi modifié on a un résidu amorphe et hygrométrique qui, redissous dans l'eau froide, possède de suite, pour ne plus varier, le pouvoir $a_D = +52°,5$.

» En appliquant au glucose les vues que j'ai récemment exposées sur *l'état amorphe des corps fondus* [1], j'ai réussi à obtenir cristallisée la modification du glucose à pouvoir rotatoire devenu constant ainsi qu'à en produire une nouvelle moins dextrogyre ($a_D = +22°,50$) que l'eau transforme en la précédente ($a_D = +52°,5$); et comme la solution de celle-ci, concentrée et amenée à cristalliser à froid, redonne le glucose $a_D + 106°$, il se trouve qu'on peut ainsi passer à volonté de l'une à l'autre des trois modifications. Pour plus de clarté, j'appellerai glucose α le glucose ordinaire, celui qui, cristallisé, donne immédiatement le pouvoir rotatoire le plus élevé $a_D = +106°$; glucose β, le glucose à pouvoir rotatoire constant $a_D = +52°,5$; et glucose γ, celui qui donne immédiatement le pouvoir le plus faible $a_D = +22°,50$.

» *Glucose α.* — C'est à cet état que le glucose cristallise toujours à froid dans l'eau et dans certaines conditions seulement dans l'alcool. En solution aqueuse il se transforme complètement en glucose β, en quelques minutes à l'ébullition, en 7 à 8 heures à 15° et en plus de 30 heures à 0°, mais in-

(1) *Comptes rendus*, t. CXX, p. 630.

T.

stantanément à froid par une addition de $\frac{1}{100}$ de potasse. En solution alcoolique, où elle paraît être limitée par le titre de l'alcool, la transformation est moins rapide et moins complète : à la température ordinaire elle exige plusieurs heures avec l'alcool à 60° et s'arrête quand le sucre marque $a_D = +55°$, tandis que dans l'alcool absolu elle n'atteint, après plusieurs heures d'ébullition, que les $\frac{9}{10}$ du glucose dissous ($a_D = +58°$).

» Il suit de là que les solubilités dans l'eau ou l'alcool à divers titres qu'on a assignées au glucose ordinaire ne sont pas les siennes propres, mais celles du glucose β ou de mélanges des deux glucoses.

» *Glucose* β. — Ce glucose peut s'obtenir cristallisé soit à chaud, soit à froid. Dans le premier cas il suffit de maintenir au bain-marie bouillant, et en l'agitant sans cesse, une solution concentrée de glucose bien pur. Quand il ne reste plus guère qu'un dixième d'eau, la cristallisation commence : le sirop se trouble, s'épaissit en consistance de miel grenu, et enfin se change en une masse friable qu'on achève de dessécher complètement en la portant aussitôt à l'étuve chauffée à 98°.

» On peut encore fondre du glucose ordinaire anhydre, et quand il s'est refroidi à 100° et est encore pâteux, y incorporer un peu du précédent. On porte à 95°-98° et le glucose β ne tarde pas à cristalliser.

» Pour l'avoir cristallisé à froid, on dissout le produit obtenu à chaud dans son poids d'eau froide, et à cette solution on ajoute peu à peu une grande quantité d'alcool absolu refroidi à 0°. En battant vivement le mélange avec une baguette de verre on provoque la cristallisation rapide du glucose β avant qu'il ait eu le temps de se transformer partiellement en glucose α, et, en vingt à trente minutes, il se précipite en cristaux microscopiques anhydres. On les essore à la trompe et on les dessèche sur l'acide sulfurique, puis à 105° pour chasser les dernières traces d'alcool.

» Le glucose β se dissout rapidement à 19° dans moitié de son poids d'eau, mais, au bout d'une heure, cette solution, qui est sursaturée, commence à cristalliser et à déposer du glucose α. Cette transformation du glucose β en glucose α s'accomplit de même en présence d'une quantité d'eau insuffisante pour le tenir en dissolution, lentement à froid, très rapidement à chaud.

» Le glucose β en solution alcoolique non sursaturée subit aussi une transformation partielle en glucose α, limitée par un même état d'équilibre. A 19° il se dissout dans 1,5 partie d'alcool à 60°; 24 parties d'alcool à 90°; 62 parties d'alcool à 95°; 140 parties d'alcool à 99°,4; et à l'ébullition, dans 7 parties d'alcool à 95° et 30 parties d'alcool à 99°,4.

» *Glucose* γ. — Ce glucose se produit en petite quantité quand on chauffe quelque temps à 100° le glucose amorphe (obtenu par fusion ou évaporation); mais la température la plus favorable pour sa formation est voisine de 110°. Bien qu'il cristallise spontanément quand on y maintient plusieurs heures du glucose anhydre fondu, il est cependant préférable, pour l'obtenir en certaine quantité, de porter à l'étuve chauffée à 110° une solution déjà très concentrée de glucose étalée sur des assiettes (qu'il est avantageux d'ensemencer avec des cristaux obtenus dans une opération précédente) et de l'y laisser jusqu'à ce qu'elle soit complètement desséchée, ce qui demande de sept à huit heures. On a ainsi, le plus souvent, un mélange de glucoses γ et β, qu'on sépare l'un de l'autre en mettant à profit la moindre solubilité dans l'alcool fort du glucose γ. On dissout donc le produit brut dans son poids d'eau froide, on décolore avec un peu de noir et après avoir filtré la solution (tout cela fait aussi vite que possible) on y ajoute assez d'alcool absolu pour avoir finalement de l'alcool à 90° ou 95°, selon la teneur en glucose γ donnée par un examen polarimétrique préalable, et l'on bat vivement le mélange avec une baguette de verre. Au bout d'un quart d'heure, le glucose β se dépose en cristaux microscopiques qu'on essore à la trompe et qu'on dessèche sur l'acide sulfurique, puis à 105°. On répète généralement ce traitement une ou deux fois jusqu'à ce que le pouvoir rotatoire du glucose γ cesse de baisser; il est alors $a_D = +22°,5$.

» Le glucose γ se transforme complètement dans l'eau en glucose β dans les mêmes conditions que le glucose α, et son pouvoir rotatoire met à monter à $a_D = +52°,5$ à peu près le même temps que celui du glucose α à y descendre. Sa dissolution dans les trois quarts de son poids d'eau à 19° est immédiate. L'action de l'alcool est aussi la même, de sorte que si l'on chauffe suffisamment des solutions au même titre alcoolique des trois glucoses, elles finissent par avoir le même pouvoir rotatoire. La solubilité, approchée seulement pour cette raison, du glucose γ dans l'alcool froid à divers titres est moitié de celle du glucose β.

» J'ajouterai que la cryoscopie a donné pour les trois glucoses le même poids moléculaire. »

(13 mai 1895.)

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES
22233 Paris — Quai des Grands-Augustins, 55.